

小型化远程激光诱导击穿光谱仪器研发及对合金钢中硅钼铬的分析

宋晓冉¹, 牛广辉², 汤悦³, 许应铜³, 林庆宇^{*3}, 段忆翔³

(1.桂林理工大学机械与控制工程学院, 广西桂林 541004; 2.宝武重工有限公司研发中心, 上海 201900; 3.四川大学机械工程学院, 四川成都 610064)

摘要: 为提升激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术在各种极端环境下的灵活分析能力, 本研究实现了远程 LIBS 仪器的小型化设计。仪器采用模块化设计, 以云台为底座, 能够实现对远距离目标的灵活检测分析, 采用 8 种合金钢标样为实验对象, 在 2 m 条件下进行光谱采集, 对标样中 Si、Mo 及 Cr 3 种微量元素进行定量分析。使用随机森林算法 (RF) 分别构建了上述 3 种元素的定量模型, 模型决定系数分别为 0.9998、0.9988、0.9991。在对模型验证时, 验证样品中 Si、Mo 及 Cr 3 种元素预测含量的相对误差最小值分别 14.6%、12.9%、11.6%。所研发的小型化远程 LIBS 仪器具有良好的远程定量检测能力。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 远程分析; 合金钢; 微量元素; 硅; 钼; 铬; 随机森林 (RF)

Development of miniaturized long-range laser-induced breakdown spectroscopy instrument and analysis of silicon, molybdenum and chromium in alloy steel

SONG Xiaoran¹, NIU Guanghui², TANG Yue³, XU Yingtong³, LIN Qingyu^{*3}, DUAN Yixiang³

(1.College of Mechanical and Control Engineering, Guilin University of Technology, Guilin

541004, China; 2. Baowu Heavy Industry Co., Ltd. R & D Center, Shanghai 201900, China; 3. School of Mechanical

Engineering, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

Abstract: In metallurgical and nuclear industry production, on-site real-time monitoring of the element composition of materials in various production links is essential to improve product quality and energy efficiency. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is an emission spectroscopic element analysis technique, which has the characteristics of online detection and remote analysis, and has great advantages in extreme environments such as metallurgy and nuclear industry. In order to improve the flexible analysis ability of LIBS technology in various extreme environments, the miniaturization design of remote LIBS instrument was realized in this study. The modular design of the instrument, with the head as the base, can realize the flexible detection and analysis of distant targets. 8 kinds of alloy steel standard samples are used as experimental objects, and the spectrum is collected under the condition of 2 m to conduct quantitative analysis

of Si, Mo and Cr trace elements in the standard samples. The random forest algorithm was used to construct the quantitative models of the above three elements, and the model determination coefficients were 0.9998, 0.9988 and 0.9991, respectively. When the model was verified, the minimum relative errors of Si, Mo and Cr were 14.6%, 12.9% and 11.6%, respectively. The developed miniaturized remote LIBS instrument has good remote quantitative detection capability.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy(LIBS);remote analysis;alloy steel;trace element;silicon;molybdenum;chromium;random forest(RF)

在冶金及核工业生产中,实时监控各个生产环节中材料的元素构成可以确保生产过程的连续性和稳定性^[1]。通过实时监测,可及时调整生产工艺参数,确保最终产品达到预定质量标准。然而,传统的元素分析技术,如原子吸收光谱^[2]、X 射线荧光光谱^[3]和电感耦合等离子体质谱^[4]等多需要复杂的样品预处理,难以实现冶金、核工业极端环境下的实时在线检测。

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术利用激光聚焦于样品表面产生等离子体,进而通过分析等离子体的发射光谱确定样品的元素组成和含量,是一种特点鲜明的光谱分析技术。LIBS 技术具有样品无需复杂预处理、适用性广、分析快速等系列优点^[5]。目前, LIBS 技术已被广泛应用于金属材料分析^[6]、煤矿勘探^[7]、环境监测^[8]等诸多领域。因非接触式的测量方式,远程 LIBS 技术更是受到了广泛关注,尤其是在深海深空^[9-10]、核辐射环境^[10]、高温冶金环境^[11]等一些极端环境下,远程 LIBS 技术具有广阔的应用前景^[12]。在冶金工业生产现场,国内外都有使用远程 LIBS 来提高生产效率的相关报道^[13]。Shaink 等^[14]结合主成分分析算法分析了 6.5 m 远处的合金;孙兰香等^[15]研制了一套可检测 1.5 m 处铝液的远程 LIBS 系统,并应用于实际生产中。然而,当前远程 LIBS 仪器体积仍然相对较大,在某些特定的复杂场景下难以有效发挥应有的作用。因此,如何在受限的空间和检测场景下,更有效利用远程 LIBS 仪器获取待测物的光谱数据,是亟待解决的问题。

鉴于此,为了实现仪器的小型化和高效化,满足各种复杂环境下的使用需求,本文研发了一款可调节探测角度的小型远程 LIBS 分析仪器,并使用该仪器对 2 m 处的合金钢标准样品进行了定量分析,初步验证了该仪器的远程检测性能,以期未来可以为冶金及核工业生产提供一种可靠的新型设备。

1 实验部分

1.1 远程 LIBS 仪器设计

仪器采用模块化设计,整机效果图如图 1(a)所示。仪器功能模块包括激光收发模块、光谱仪模块、云台模块以及电源模块。各模块具有独立的结构与装配方式,能够实现各模块单

独调试与查验,可以有效提高仪器的可靠性。光学结构采用开放路径式中的共轴式光学系统,其光路原理如图 1(b)所示。

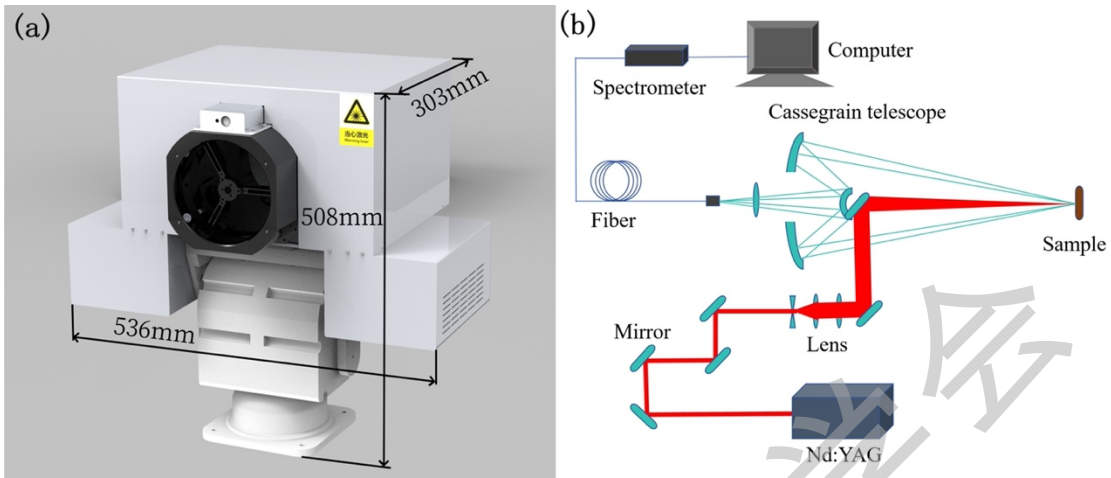


图 1 远程 LIBS 仪器示意图: (a)仪器整机效果图;(b)光路原理图

Fig.1 Remote LIBS instrument schematic diagram:(a)Instrument overall effect diagram;(b)Optical circuit schematic diagram

仪器采用 Nd: YAG 激光器输出激光波长 1064 nm, 单脉冲能量 8 mJ, 重复频率 20 Hz, 脉冲宽度 6 ns。使用施密特-卡塞格林反射式望远镜收集等离子体光谱信号, 望远镜口径 140 mm。光谱仪选用双通道光谱仪(AvaSpec ULS2048-USB2-SCU7, Avantes), 覆盖光谱范围 220~645 nm。激光器与光谱仪通过控制系统连接, 实现激光器与光谱仪延时同步测量, 延时时间设置为 1 μ s。为实现远程 LIBS 系统的测量角度调节, 使用智能全方位双轴云台搭载系统, 云台广阔的旋转角度和较高的可操控性使得远程 LIBS 仪器更容易完成不同方位的探测需求, 以应对工业生产过程中复杂的环境。仪器采用 24 V 锂电池供电, 满足室外无电源场景的独立工作。

1.2 定量分析样品

为检验该远程 LIBS 仪器的定量分析性能, 采用 8 种合金钢标准样品作为分析对象, 样品编号为 PG01~PG08, 3 种微量元素 Si、Mo 和 Cr 的含量如表 1 所示。数据采集过程中为减小激光脉冲能量波动以及外界环境影响, 每个样品均采集 15 组数据, 每组数据由 5 个谱图平均求得。

表 1 合金钢样品中微量元素含量

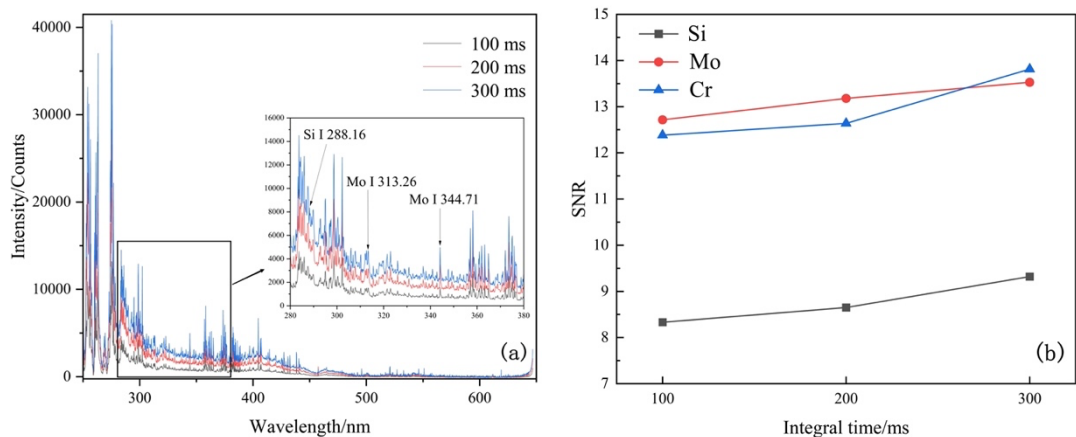
Table 1 Content of trace elements in alloy steel samples w/%

标准样 品编号 CRM No.	Si	Mo	Cr
PG01	0.220	0.219	0.907
PG02	0.410	0.378	0.0550
PG03	0.310	0.294	0.408
PG04	0.250	1.01	1.08
PG05	1.06	0.697	2.96
PG06	0.390	0.445	9.05
PG07	0.210	1.03	2.25
PG08	0.260	0.224	1.49

2 结果与讨论

2.1 积分时间优化

选择 PG05 号样品进行条件优化。积分时间的增加可以提高光谱信号强度，但同时也会引入更多的噪声。为获取最佳的测量效果，考察远程 LIBS 仪器的定性分析能力，对光谱仪积分时间进行优化，积分时间分别采用 100、200 和 300 ms，光谱采集距离为 2 m，所得光谱如图 2(a)所示。从图 2(a)可以看出，短波处谱线波动大，数据代表性差。当积分时间为 100 ms 时，等离子体相对稳定，但谱线峰值出现较少，微量元素难以识别。积分时间为 200 ms 和 300 ms 时，均产生了较强的背景信号，而积分时间为 300 ms 的光谱信号明显要优于 200 ms，产生了更多的峰值，谱线轮廓清晰且强度更强，获取了丰富的元素谱线信息，表明远程 LIBS 仪器可完成对样品的定性分析。选择 SiI288.16 nm、MoI344.71 nm 和 CrI359.35 nm 处的特征谱线计算信噪比(Signal-to-noise ratio, SNR)，结果如图 2(b)所示，积分时间为 300 ms 时 SNR 最佳。因此，后续选择 300 ms 光谱仪积分时间开展定量分析。



(a)不同积分时间光谱全谱;(b)不同积分时间信噪比

图 2 不同积分时间光谱信息图

Fig.2 Spectral infographics of different integral times

2.2 测量距离优化

在确定积分时间后，对远程 LIBS 仪器不同距离下的检测效果进行对比。实验样品仍然采用 PG05 号合金钢标样，测量距离分别为 2、3 和 4 m，获得的光谱如图 3 所示。根据图 3 中不同距离的光谱对比可以发现，PG05 合金样品位于 2 m 和 3 m 处时，光谱谱线清晰且有较强强度，同时出现了大量元素特征峰。当检测距离为 4 m 时，谱线强度下降，整体趋于平滑。该远程 LIBS 仪器当前进行大于 2 m 的测量距离时，不适用于微量元素的判断与识别，故选取 2 m 测量距离开展后续定量研究。

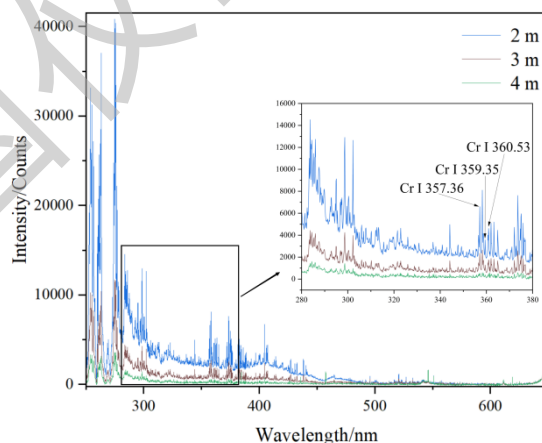


图 3 不同测量距离光谱全谱图

Fig.3 Full spectrum of different measuring distances

2.3 定量分析研究

随机森林算法(Random forest, RF)是集成学习算法的代表，回归分析过程中通过构建多个决策树在训练时进行预测，有利于提高预测精度。在构建合金钢中微量元素的远程 LIBS

定量模型时，首先对 RF 进行超参数优化，再选用合适的超参数进行 RF 定量模型的建立。选取 PG01、PG02、PG04、PG05、PG06 和 PG07 这 6 个样品的光谱数据作为训练集，构建 RF 模型，将 PG03 和 PG08 的光谱数据用于模型验证。选取波长为 280~380 nm 的光谱数据作为输入特征矩阵，共 724 个特征值，降低模型复杂度的同时也涵盖了 Si、Mo 及 Cr 元素的特征峰。

RF 模型中决策树的数量是影响 RF 模型定量性能的主要超参数，适当的树数量不仅可以提高模型的预测准确度，还有助于防止过拟合，从而提升模型在未知数据上的泛化能力。在参数优化的过程中，采用 10 折交叉验证方法，以交叉验证均方根误差(Root mean square error of cross validation, RMSECV)为衡量模型预测精度的指标，选择最小的 RMSECV 对应的超参数作为模型参数。图 4 为 Si、Mo 和 Cr 元素 RF 模型决策树个数的优化曲线，可以看出，决策树个数分别为 131、181 和 31 时对应的 RMSECV 值最小。

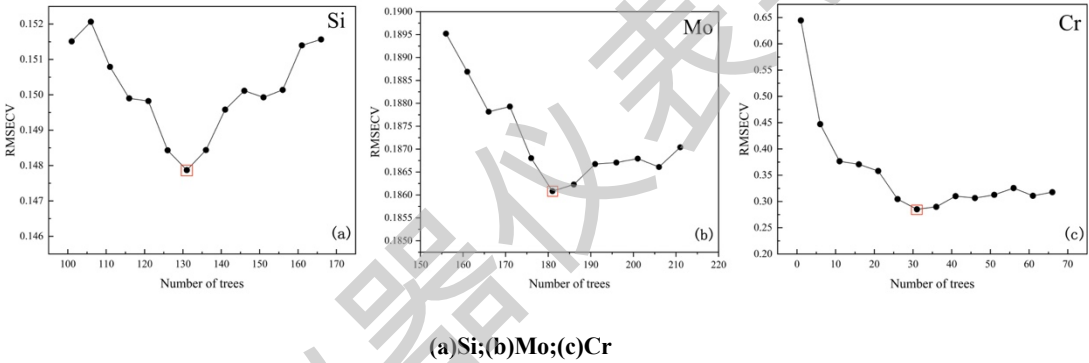


图 4 基于交叉验证均方根误差的随机森林模型超参数优化

Fig.4 Hyperparameter optimization of RF model based on RMSECV

根据优化后的参数，建立 Si、Mo 和 Cr 3 种元素的 RF 定量模型，如图 5 所示。从图中可以看到，Si、Mo 和 Cr 3 种元素定量模型的决定系数(Coefficient of determination, R^2)分别为 0.9998、0.9988、0.9991，表明元素含量与光谱强度具有较高的线性拟合度。图中测试集的误差棒较小，也初步表明模型具有良好的稳定性。

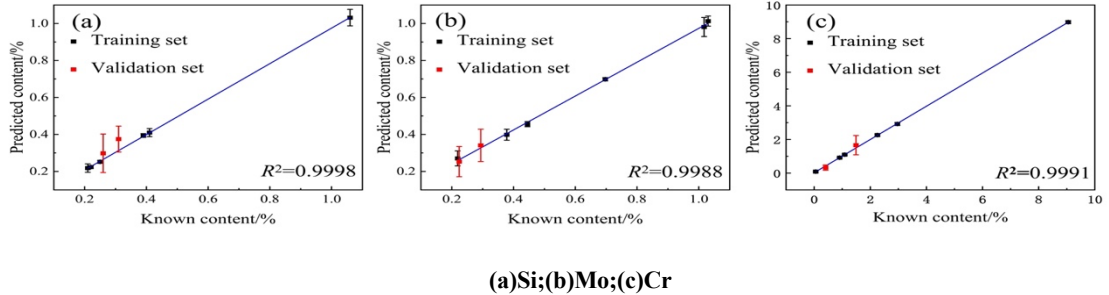


图 5 3 种元素含量定量标曲线

Fig.5 Calibration curve of three elements content

对 RF 模型的定量效果进行验证, 结果如表 2 所示。通过两个验证样品中 Si、Mo 和 Cr 3 种元素的预测含量与实际标准值相比较可知, PG03 号样品中 Si、Mo 和 Cr 3 种元素预测含量的相对误差分别为 20.9%、15.9%和 19.6%, PG08 号样品中 Si、Mo 和 Cr 3 种元素预测含量的相对误差分别为 14.6%、12.9%和 11.6%。模型对验证集样本元素预测含量的相对误差较大, 分析主要来源于两个方面: 测量光谱数据时, 极易受到环境因素、基质效应和仪器自身误差等多方面影响, 获取的数据本身存在着一定的偏差; 另一方面, 优化 RF 模型时, 影响模型定量性能的超参数除决策树个数以外, 还有决策树最大深度、最小分离样本数、最小叶子节点样本数等超参数, 后续可通过对 RF 模型的进一步超参数优化以提高定量分析准确度, 降低元素预测含量的相对误差。通过对该远程 LIBS 仪器的定量性能检验, 表明该仪器有实现快速定量检测的潜力, 对冶金等相关工业生产具有一定的积极作用。

表 2 Si、Mo 和 Cr 的定量分析结果

Table 2 Results of quantitative analysis of Si,Mo and Cr				
元素 Element	标准样品 编号 CRM No.	标准值 Standard value w/%	预测含量 Predicted content w/%	相对误差 Relative error/%
Si	PG03	0.310	0.375	20.9
	PG08	0.260	0.298	14.6
Mo	PG03	0.294	0.341	15.9
	PG08	0.224	0.253	12.9
Cr	PG03	0.408	0.328	19.6
	PG08	1.49	1.66	11.6

3 结语

采用模块化设计, 自研了一种小型化远程 LIBS 仪器, 并应用于合金钢中微量元素的定量分析, 初步验证了该仪器的远程分析能力。定量分析时, 采用 RF 算法建立定量模型, 模型验证中得到 Si、Mo 和 Cr 3 种微量元素的最小相对误差分别为 14.61%、12.9%和 11.6%。该远程分析仪器具备小型化的特点, 能够灵活完成多角度检测, 有利于实现在各极端环境下对物质进行现场快速非接触检测, 尤其在冶金、核工业生产中能够发挥其独特的技术优势。本工作为远程 LIBS 仪器在尺寸和体积受限下的应用场景下提供了新的设计思路, 推动其朝着更小、更便携的方向发展。后续将进一步研究提升仪器的远距离分析能力。

参考文献:

[1] Alizadeh M,Edris H,Pishevar A.Behavior of mixed grade during the grade transition for

- different conditions in the slab continuous casting[J].ISIJ International,2008,48(1):28-37.
- [2] Insaf B,Rim K,Nesrine D,et al.Comparison of digestion methods using atomic absorption spectrometry for the determination of metal levels in plants[J].Separations,2023,10(1):40-40.
- [3] Helen L,Haochen D,Lili H.Toward a greener approach to detect inorganic arsenic using the Gutzeit method and X-ray fluorescence spectroscopy[J].Analytical Science Advances,2022,3(9-10):262-268.
- [4] 费书梅,杜士毅,庞振兴,等.电感耦合等离子体质谱法测定钢中痕量酸溶铝[J].冶金分析,2018,38(3):35-40.
- FEI Shumei,DU Shiyi,PANG Zhenxing,et al.Determination of trace acid soluble aluminium in steel by inductively coupled plasma mass spectrometry[J].Metallurgical Analysis,2018,38(3):35-40.
- [5] Laserna J,Vadillo J,Purohit P.Laser-induced break-down spectroscopy(LIBS):Fast,effective,and agile leading edge analytical technology[J].Applied Spectroscopy,2018,72(S1):35-50.
- [6] 牛广辉,张业建,林庆宇.激光诱导击穿光谱(LIBS)技术在低碳钢铁冶金行业的应用[J].中国无机分析化学,2024,14(2):168-175.
- NIU G H,ZHANG Y J,LIN Q Y.Application and outlook of laser induced breakdown spectroscopy in low-carbon steel metallurgy industry[J].Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2024,14(2):168-175.
- [7] 倪明辉,李燕,易镇鑫,等.激光诱导击穿光谱(LIBS)在煤质检测中的应用现状[J].中国无机分析化学,2022,12(4):80-88.
- NI M H,LI Y,YI Z X,et al.Application status of laser induced breakdown spectroscopy in coal quality detection[J].Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry,2022,12(4):80-88.
- [8] Zhang X,Mell A,Li F,et al.Rapid fingerprinting of source and environmental microplastics using direct analysis in real time-high resolution mass spectrometry[J].Analytica Chimica Acta,2019,1100(C):107-117.
- [9] Guo J,Mahmoud A,Li N,et al.Study of pressure effects on ocean in-situ detection using laser-induced breakdown spectroscopy[J].Plasma Science and Technology,2019,21(3):034022-034022.

- [10] 舒嵘,徐卫明,付中梁,等.深空探测中的激光诱导击穿光谱探测仪[J].深空探测学报,2018,5(05):450-457.DOI:10.15982/j.issn.2095-7777.2018.05.007.
- SHU R,XU W M,FU Z L,et al.Laser induced breakdown spectroscopy detector in deepspace exploration[J]. Journal of Deep Space Exploration,2018,5(5):450-457.
- [11] 舒开强,陈友元,彭郑英,等.铀矿中多目标元素的激光诱导击穿光谱定量分析方法研究[J].分析化学,2023,51(7):1195-1207.
- SHU K Q,CHEN Y Y,PENG Z Y,et al.Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative analysis of multi-target elements in uranium ore[J].Chinese Journal of Analytical Chemistry,2023,51(7):1195-1207.
- [12] 孙兰香,汪为,张鹏,等.激光诱导击穿光谱在冶金在线分析中的应用研究进展[J].冶金分析,2021,41(12):58-67.
- SUN L X,WANG W,ZHANG P,et al.Research progress of laser-induced breakdown spectroscopy in metallurgical online analysis application[J].Metallurgical Analysis,2021,41(12):58-67.
- [13] 林庆宇,段忆翔.激光诱导击穿光谱:从实验平台到现场仪器[J].分析化学,2017,45(9):1405-1414.
- LIN Q Y,DUAN Y X.Laser-induced breakdown spectroscopy:from experimental platform to field instrument[J].Chinese Journal of Analytical Chemistry,2017,45(9):1405-1414.
- [14] 张大成,冯中琦,魏宽,等.远程激光诱导击穿光谱技术与应用[J].光子学报,2021,50(10):153-165.
- ZHANG D C,FENG Z Q,WEI K,et al.Remote laser-induced breakdown spectroscopy and its application[J].Acta Photonica Sinica,2021,50(10):1030001.
- [15] Kalam A S,Ajmathulla,Rao V S.Discrimination of bimetallic alloy targets using femtosecond filament-induced breakdown spectroscopy in standoff mode[J].Optics Letters,2018,43(15):3465-3468.
- [16] 辛勇,李洋,李伟,等.基于 LIBS 技术在线监测熔融铝水中的元素成分[J].光子学报,2018,47(8):15-22.
- XIN Y,LI Y,LI W,et al.In-situ analysis of molten aluminum by laser-induced breakdown spectroscopy system[J].Acta Photonica Sinica,2018,47(8):15-22.