

国际最新激光诱导击穿光谱(LIBS)技术及应用趋势

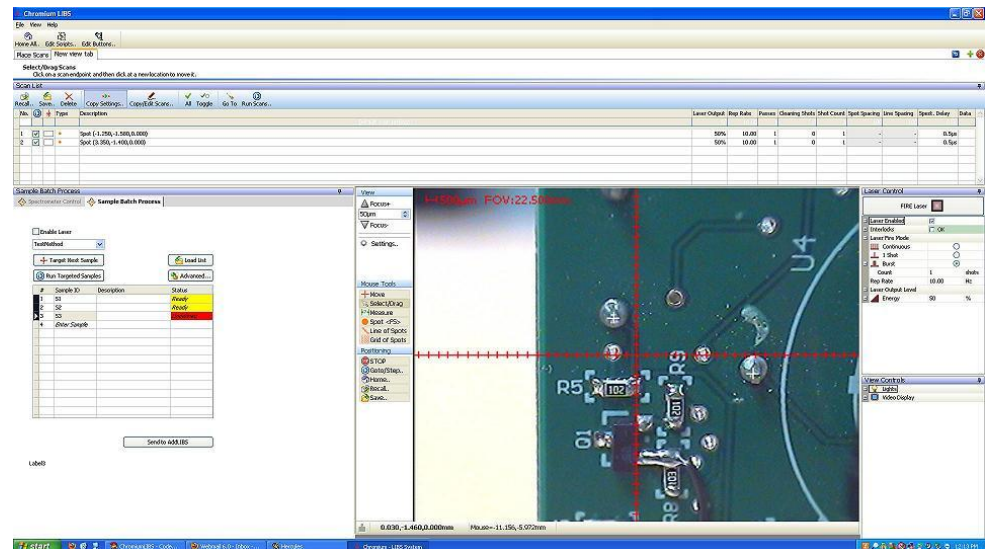


LIBS快速识别材料组分



- 快速、准确测量
- 样品采样灵活（气体、液体、固体）
- 轻元素, 碱金属 (C, H, Li, Be, Na, K, etc.) 及其它元素等

1																	2				
<u>H</u>																	<u>He</u>				
3	4													5	6	7	8	9	10		
<u>Li</u>	<u>Be</u>													<u>B</u>	<u>C</u>	<u>N</u>	<u>O</u>	<u>F</u>	<u>Ne</u>		
11	12													13	14	15	16	17	18		
<u>Na</u>	<u>Mg</u>													<u>Al</u>	<u>Si</u>	<u>P</u>	<u>S</u>	<u>Cl</u>	<u>Ar</u>		
19	20	21	22	23	24	25	26	27	28	29	30	31	32	33	34	35	36				
<u>K</u>	<u>Ca</u>	Sc	<u>Ti</u>	<u>V</u>	<u>Cr</u>	<u>Mn</u>	<u>Fe</u>	<u>Co</u>	<u>Ni</u>	<u>Cu</u>	<u>Zn</u>	<u>Ga</u>	<u>Ge</u>	<u>As</u>	<u>Se</u>	<u>Br</u>	<u>Kr</u>				
37	38	39	40	41	42	43	44	45	46	47	48	49	50	51	52	53	54				
<u>Rb</u>	<u>Sr</u>	<u>Y</u>	<u>Zr</u>	Nb	<u>Mo</u>	<u>Tc</u>	<u>Ru</u>	<u>Rh</u>	<u>Pd</u>	<u>Ag</u>	<u>Cd</u>	<u>In</u>	<u>Sn</u>	<u>Sb</u>	<u>Te</u>	<u>I</u>	<u>Xe</u>				
55	56	57	72	73	74	75	76	77	78	79	80	81	82	83	84	85	86				
<u>Cs</u>	<u>Ba</u>	<u>La</u>	<u>Hf</u>	<u>Ta</u>	<u>W</u>	<u>Re</u>	<u>Os</u>	<u>Ir</u>	<u>Pt</u>	<u>Au</u>	<u>Hg</u>	<u>Tl</u>	<u>Pb</u>	<u>Bi</u>	<u>Po</u>	<u>At</u>	<u>Rn</u>				
87	88	89																			
<u>Fr</u>	<u>Ra</u>	<u>Ac</u>																			
			58	59	60	61	62	63	64	65	66	67	68	69	70	71					
			<u>Ce</u>	<u>Pr</u>	<u>Nd</u>	<u>Pm</u>	<u>Sm</u>	<u>Eu</u>	<u>Gd</u>	<u>Tb</u>	<u>Dy</u>	<u>Ho</u>	<u>Er</u>	<u>Tm</u>	<u>Yb</u>	<u>Lu</u>					
			90	91	92	93	94	95	96	97	98	99	100	101	102	103					
			<u>Th</u>	<u>Pa</u>	<u>U</u>	<u>Np</u>	<u>Pu</u>	<u>Am</u>	<u>Cm</u>	<u>Bk</u>	<u>Cf</u>	<u>Es</u>	<u>Fm</u>	<u>Md</u>	<u>No</u>	<u>Lr</u>					



Photon Machines' Insight™

背景介绍: Photon Machines的LIBS系统



Insight™



微量采样分析系统

Spectrolaser®



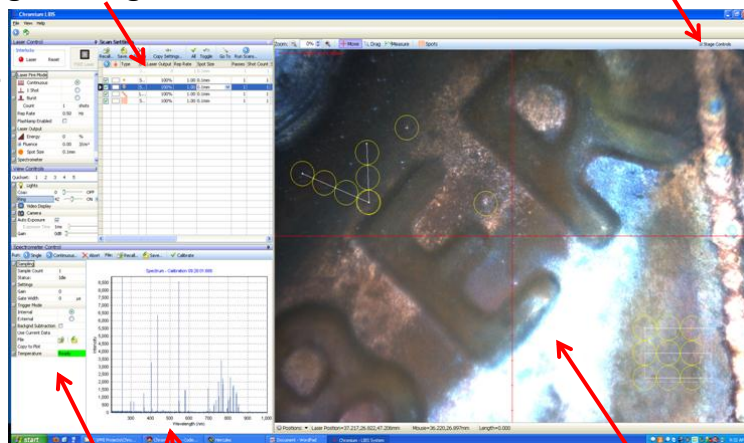
强大的软件处理功能

Spot Control and Programming

Stage control

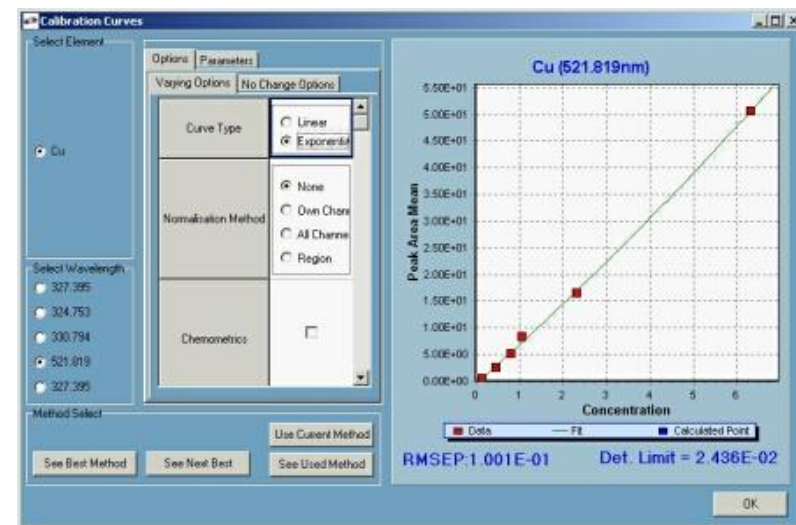
Laser

View



Spectrometer

Video



LIBS作为一种测量测试方法的趋势

LIBS优势及特点:

- 测量分析速度快
- 轻元素测量成熟，无问题
- 成分的含量及比例控制
- 校正后可做定量测量
- 可做深度剖切采样分析
- 可做表面多点采样分析
- ~对于内标法比例测定，2-3% 相对不确定度
- ~对单峰线测量2-4%相对不确定度

Applied Photonics (UK)



Stand-off,
Laboratory,
Portable

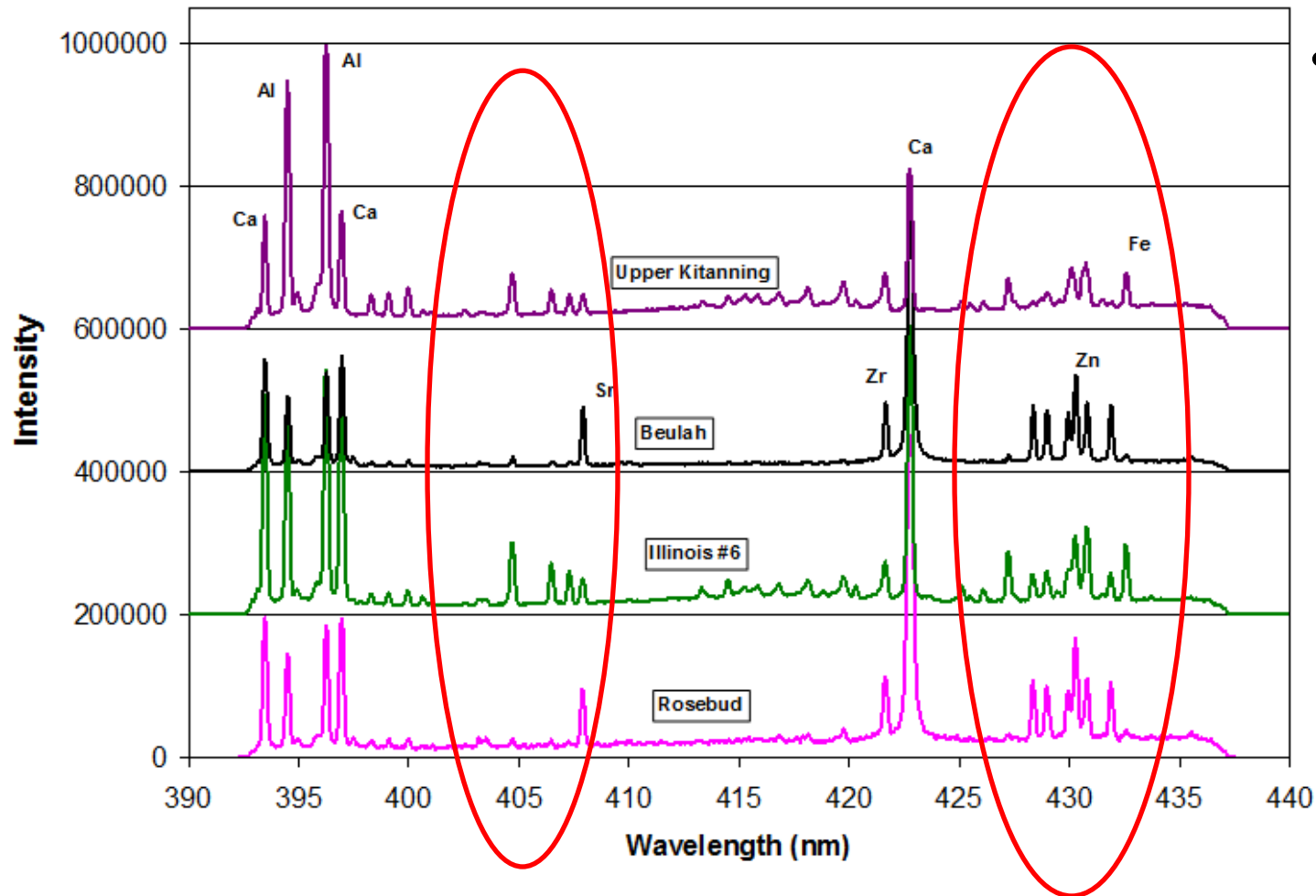
ARA (USA)



强大的分析功能，操作简洁易懂

趋势1:集成化学计量学分析方法

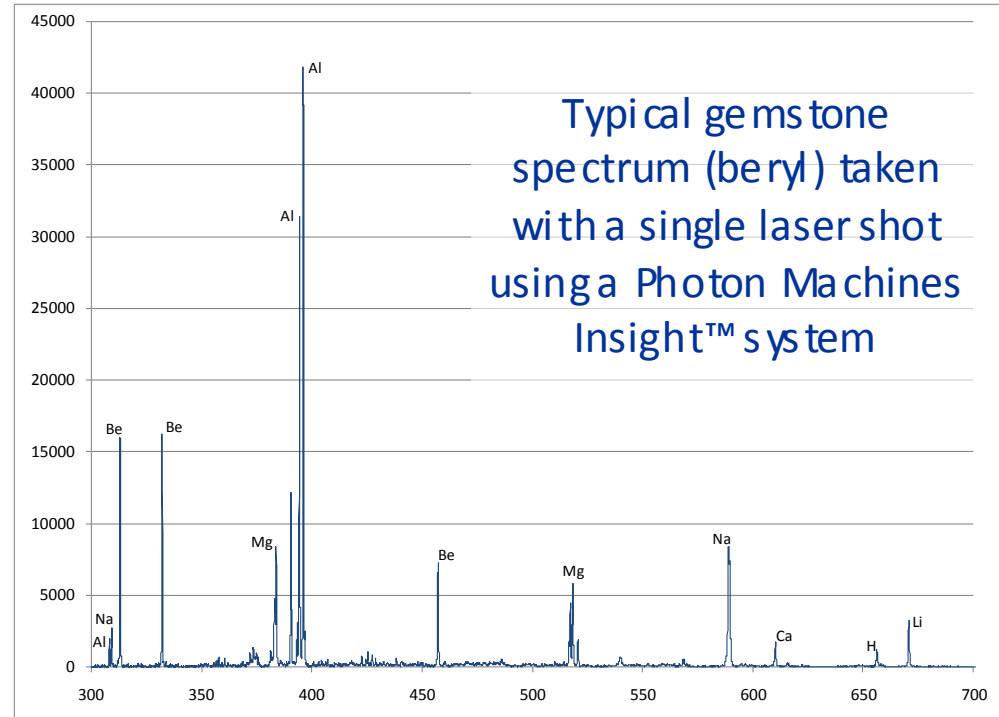
案例: 不同煤的LIBS光谱



- 每种煤都有不同的元素配比组成。谱线的峰位及强度指示出元素在每种煤中的相对含量。

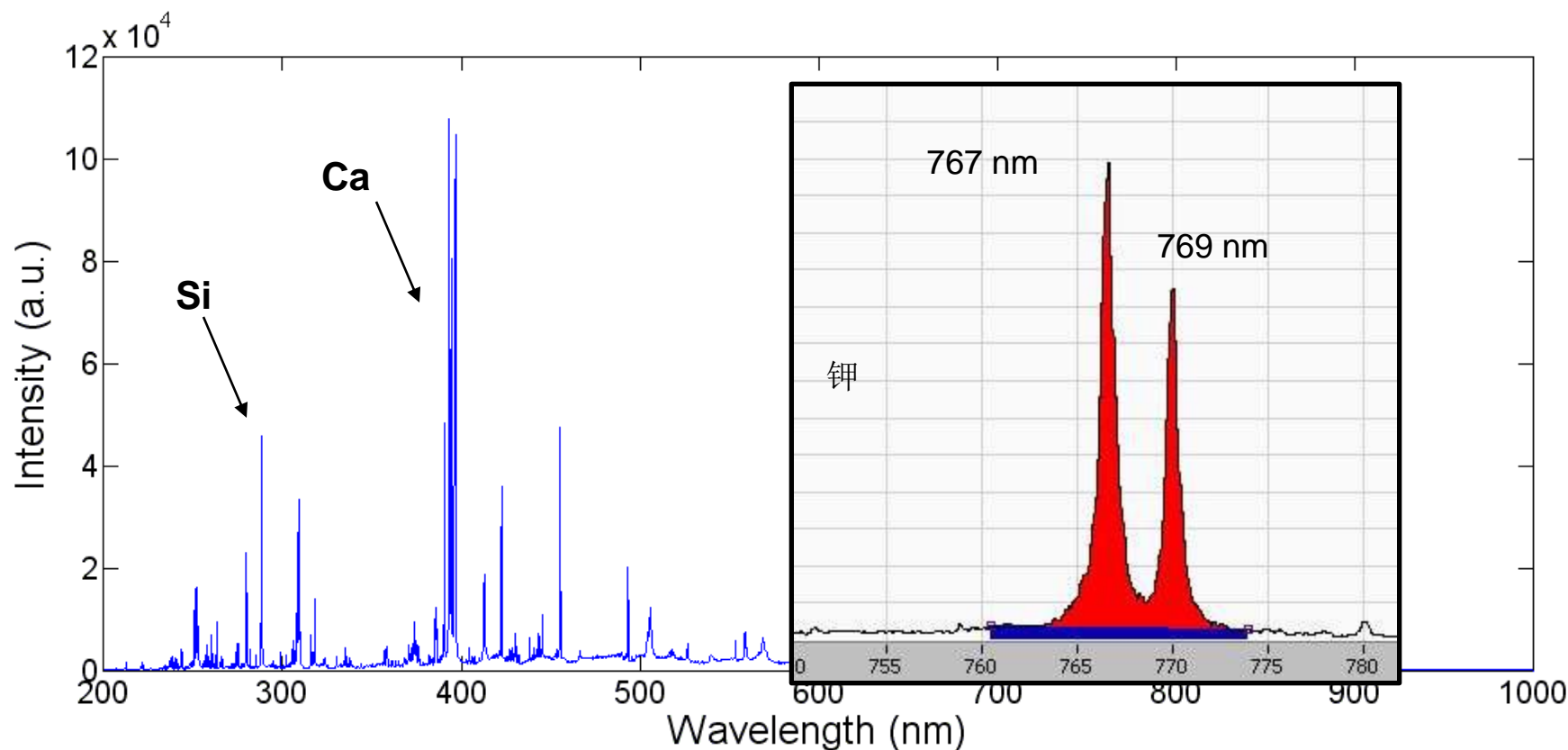
通过标准校正及化学计量学方法 可对样品分类及定量测量

- **LIBS**光谱信息量比较丰富。
- 化学计量学诸如**PLS-DA, SIMCA** 常用来分析批量数据，做样品分类。
- 标准峰比对，峰值比例，及化学计量学统计算法常用来做校正处理。



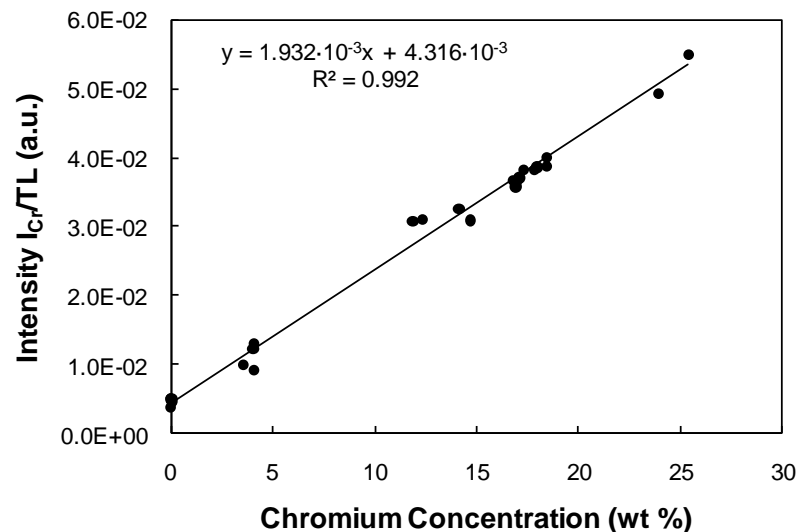
玉石样品-LIBS分析

标准校正- 黑曜石样品



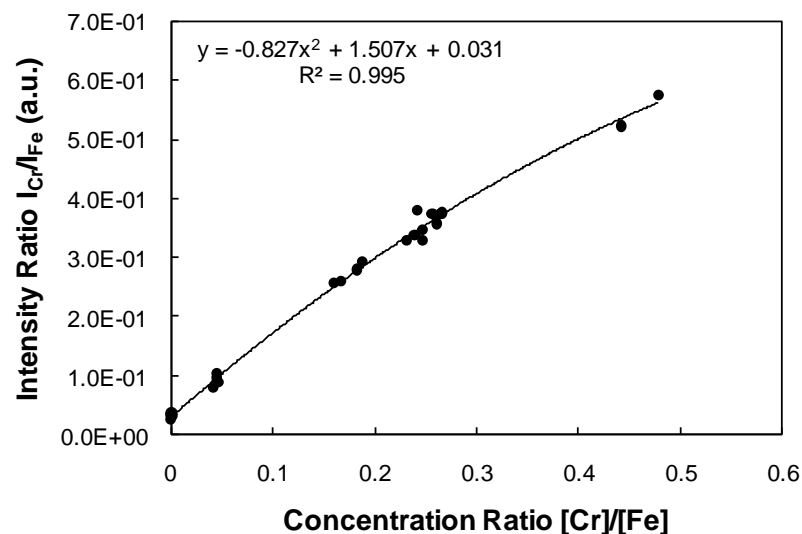
铬的标准曲线

基于23种标准钢样品



所有谱线做归一化处理

- 铬发射峰--397.67 nm，归一化峰值
- 线性关系
- 对内标法，也有类似的 R^2 指标

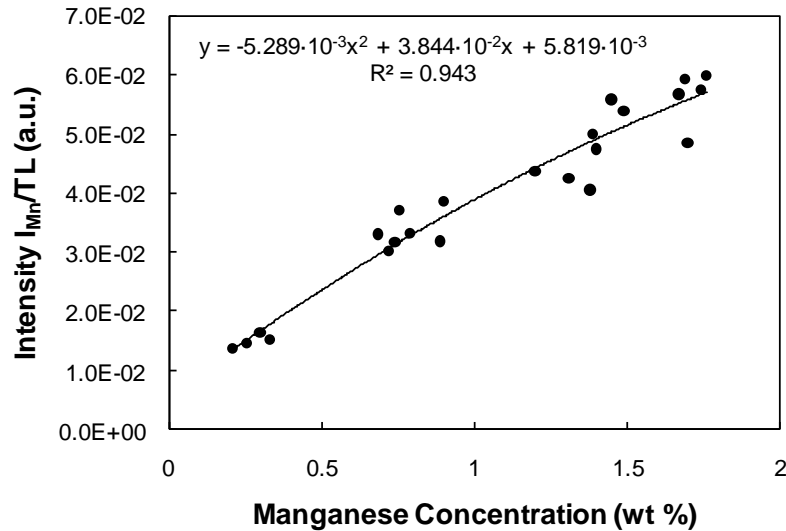


Fe 内标法

- 离子发射线404.58nm作为归一化峰值。

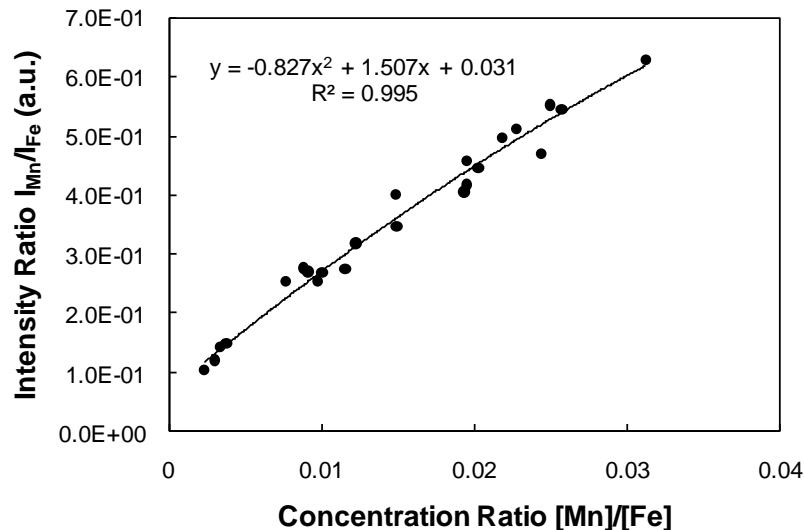
锰的标准曲线

基于23种标准锰样品



所有光谱线做归一化处理

- 三条锰的发射线做归一化峰值 (403 nm左右)
- 测量了低浓度的三种样品



Fe 内标法

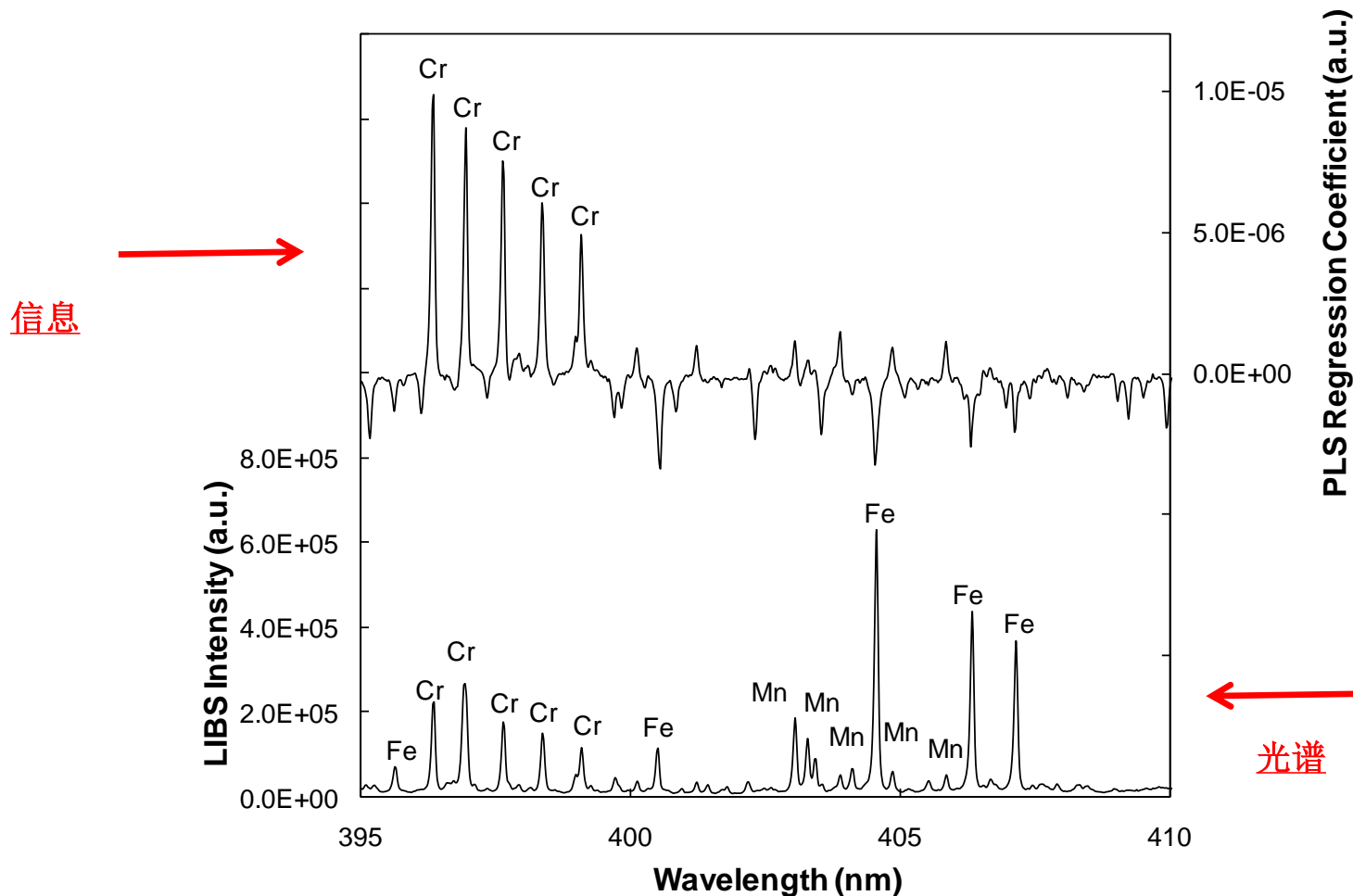
- 铁的发射线用作归一化峰值 (404 nm)
- R^2 改善，线性度提高

传统校正标定的一些问题

- 线性相关性, y 轴截距
- 一定的浓度范围, 要找到合适的元素非干涉发射线。
- 会遗失其它一些发射谱线的信息。
- 未利用到光谱中的其它信息。

➔ 解决方法: 多变量分析充分利用光谱信息,
做校正 (SIMCA, PLS-DA, PLS, PCR, 等等)

钢标样中铬校正标定的 PLS（偏最小二乘）回归系数



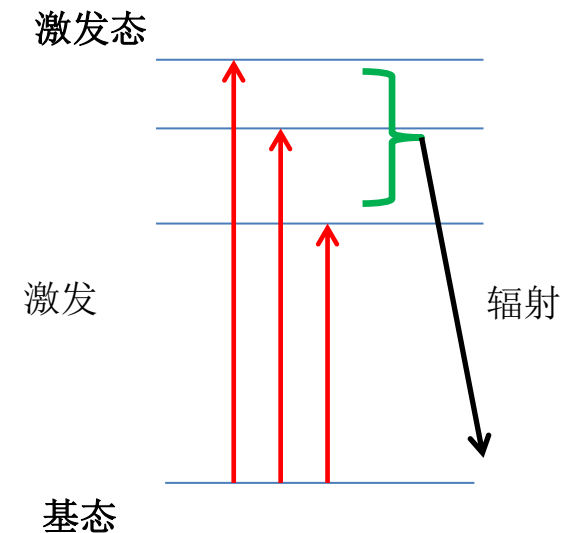
- 实验室希望测量工具方便简单，流程分析等与其它分析仪器类似。
- 工厂等希望测试方案简单、实用；操作等便于员工、技术人员掌握。
- 将化学计量学方法嵌入到系统里面，可以使LIBS满足从实验室到现场不同 层面上的用户需求。

具体应用，具体配置

趋势2:以应用为导向

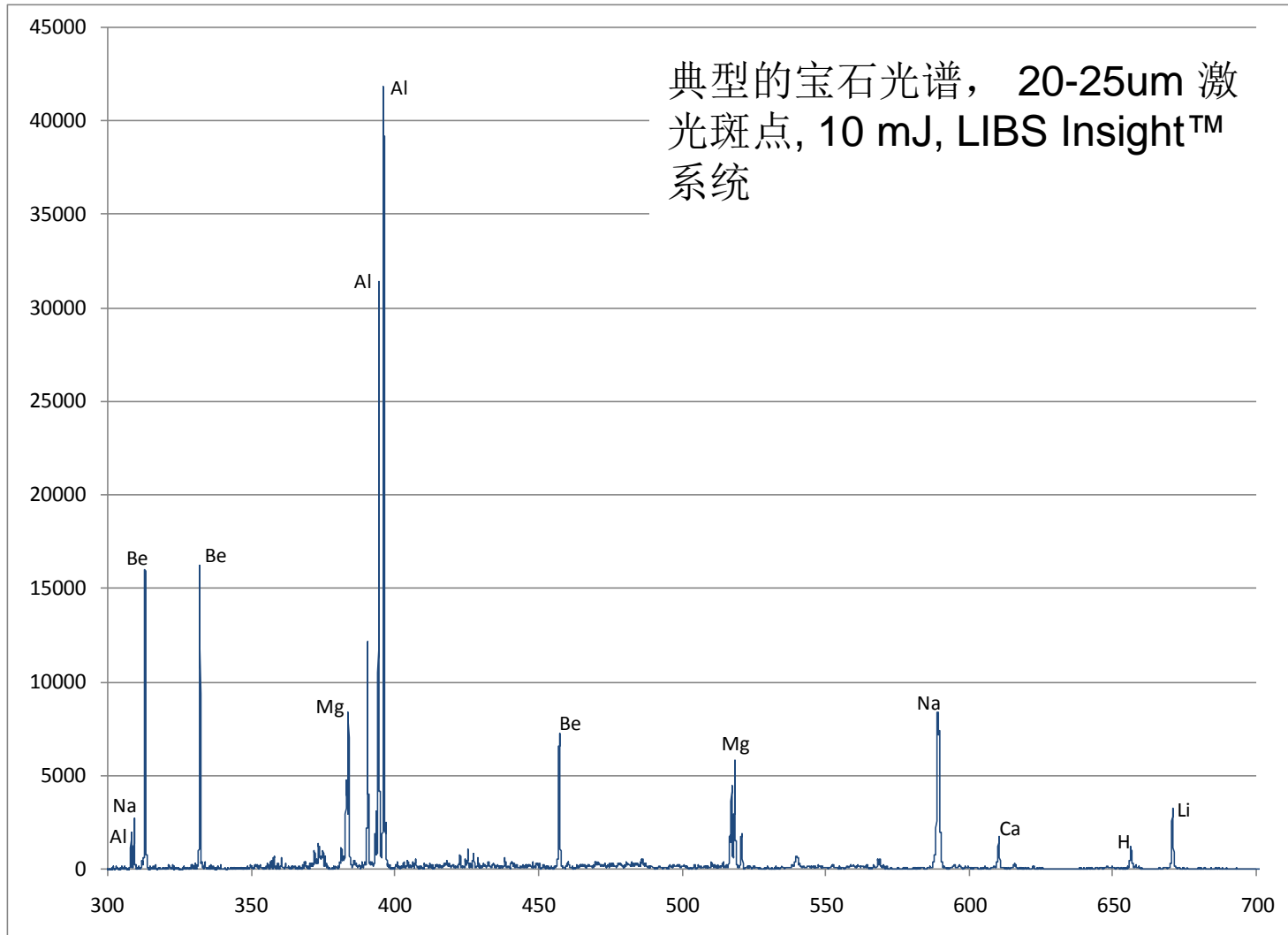
LIBS 几个物理过程

- 1) **ABLATION** – 烧融；激光会去除蒸发气化掉样品表面微量样品。
- 2) **PLASMA** – 离子化；原子中的电子被高电场剥离，伴随有吸收，多光子电离来产生等离子体。
- 3) **EXCITATION** – 激发；等离子体电场激发被气化的样品，形成受激跃迁原子。
- 4) **EMISSION** – 发射；随着等离子体冷却，原子回到基态，并伴随光辐射。

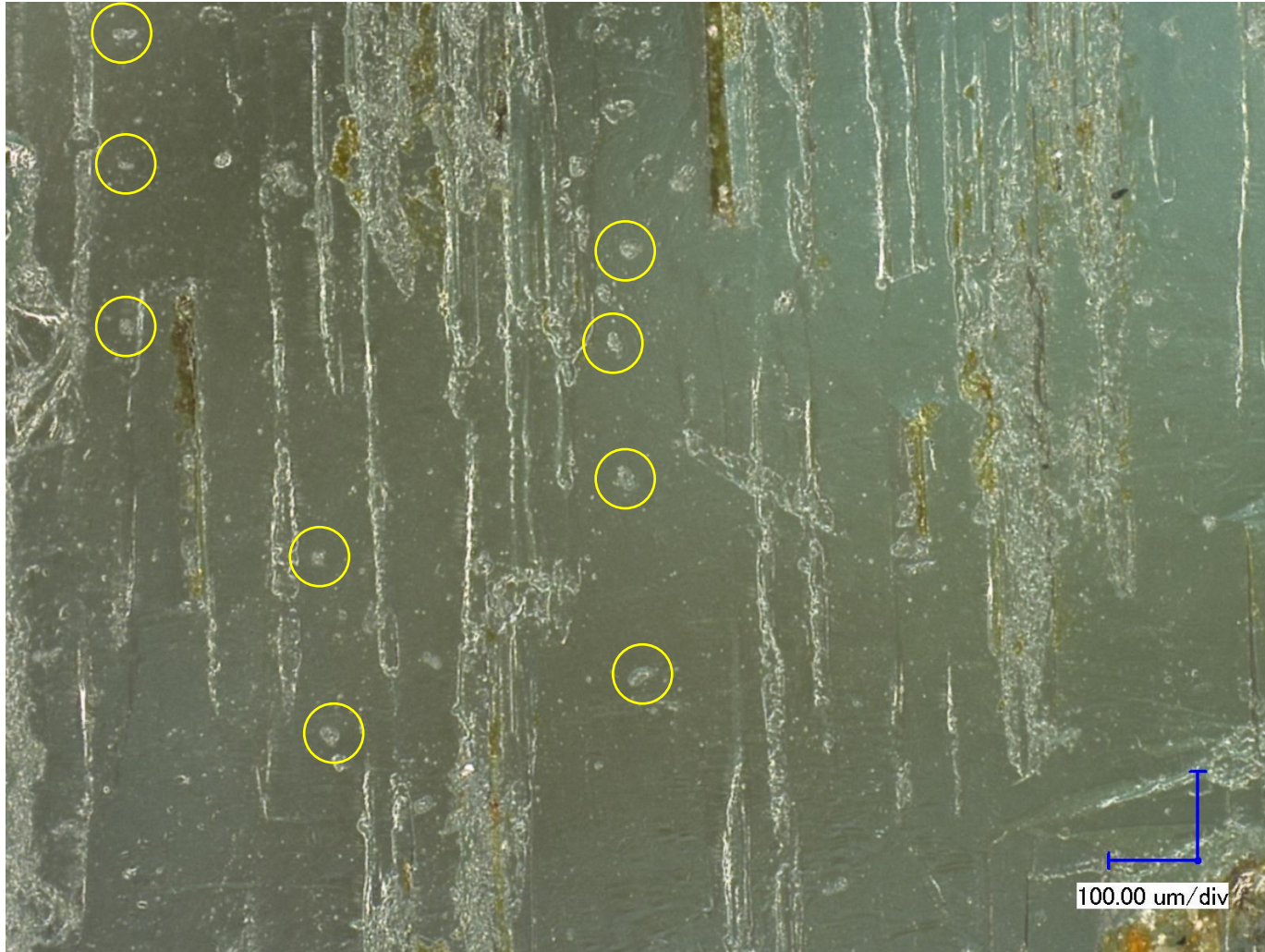


- 目标基底、参数设置等的一些变化，会导致分析结果变化。
 - 不像ICP-OES, 例如
 - 溶解的样品会喷溅连续的等离子体。
 - 通用性的校正困难
- 解决方案:对特定需求、应用量身定制分析方法。

LIBS应用在玉石分析方面的优点

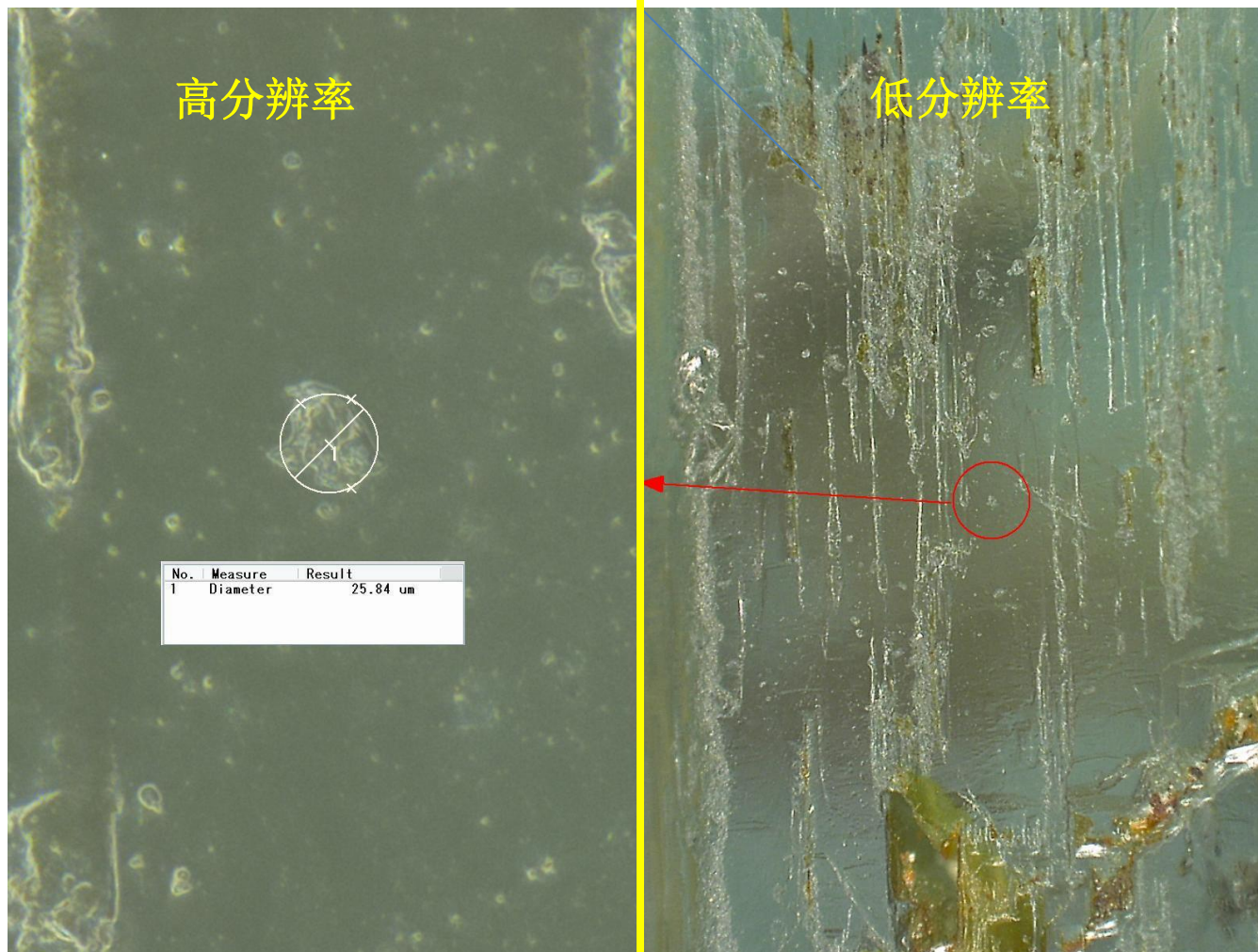


玉石分析图样—几乎无损



- 是否能看到玉石上的分析斑点？

采样点小，好处多



- 25um大小的采样点，只有在放大后才可辨别。
- 在一般的放大镜下观察宝石，激光斑点不容易分辨。
- 斑点分析尺寸可以从微米扩展到宏观量级。

LIBS用于玉石鉴定的特点

- 几乎无损，微量分析
- 聚焦瞄准采样分析点，定位准确
- 对诸如Be及玉石中其它元素等都具有较高的灵敏度

➔ 针对玉石鉴定的市场，推出我们的产品—Photon Machines Insight™

-- 采样点小, 重复性、定位精度高

LIBS钢铁采样分析

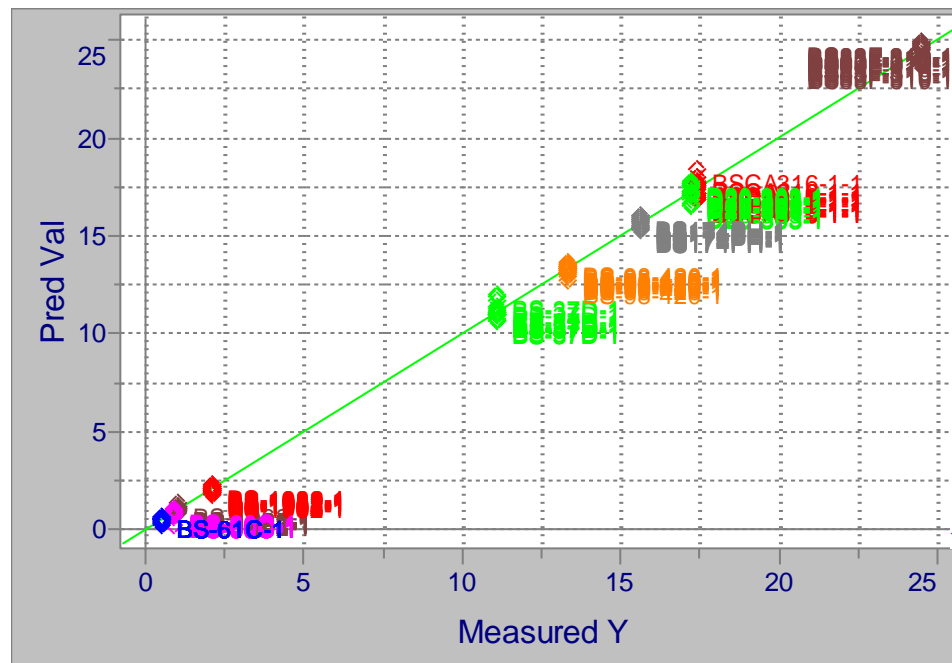
工业应用的需求

- 快速分析
- 适应用于基体变化
 - 有些要求无损
- 操作使用简单
- 多元素、组分分析
- 轻元素分析(C, H, Na, Mg, Al, Si)



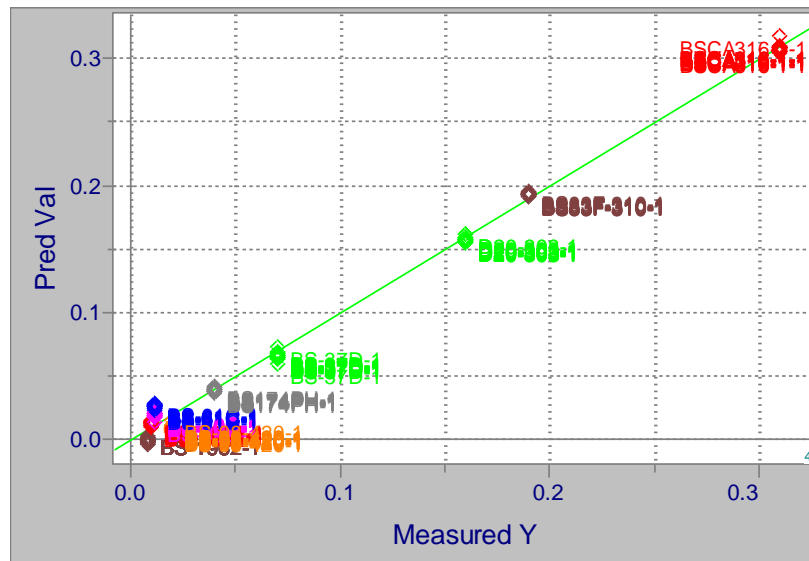
Photo: Siemens

- 在铸造厂对10块标准样品现场测试
 - 半天进行数据采集
 - 台湾 OSA (经销商)
- 建立校准数据库
- 建立校准曲线—PLS-1算法

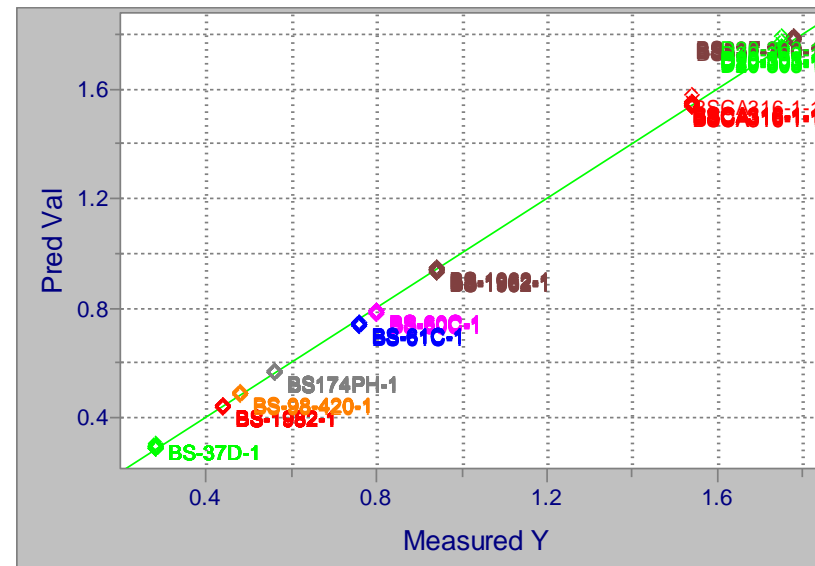


铬的校正曲线

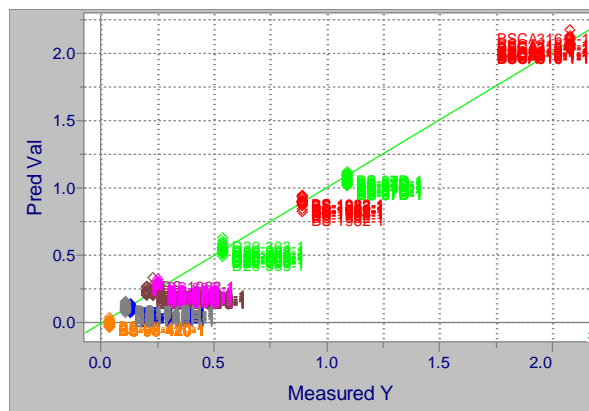
更多校正曲线



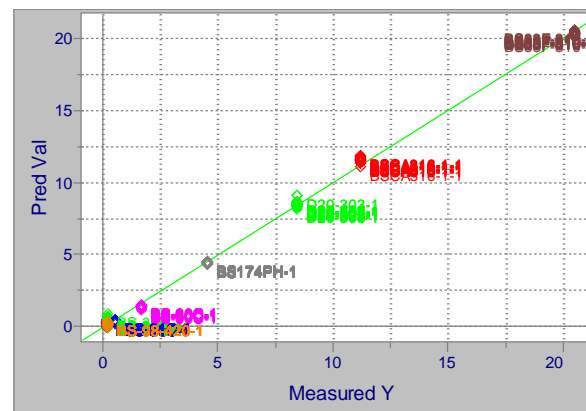
钴校正曲线



锰校正曲线



钼校准曲线



镍校正曲线

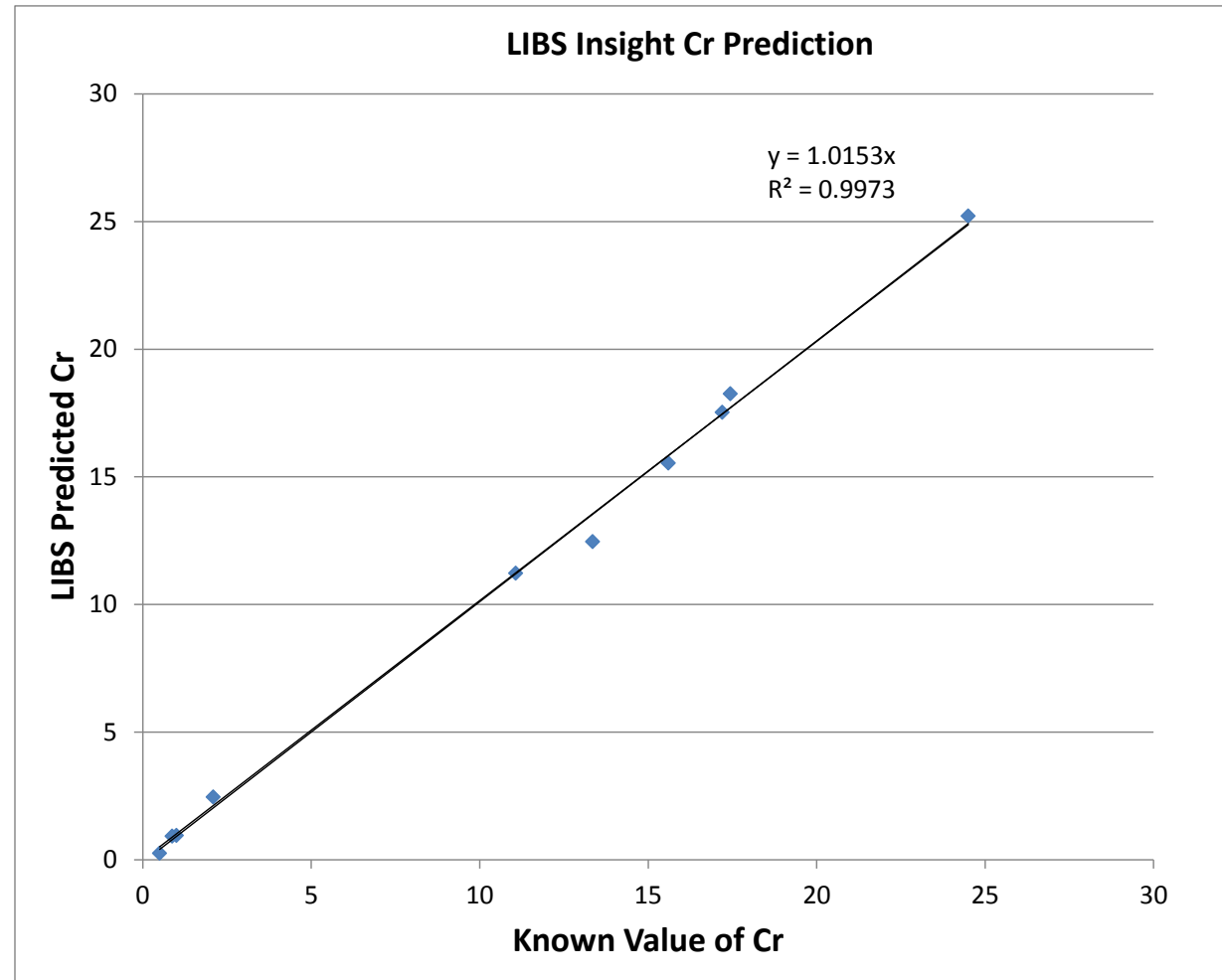
校正测试

- 用LIBS采集新样品数据，对校正系数进行验证比对。
- 比较预测值与实际真值。



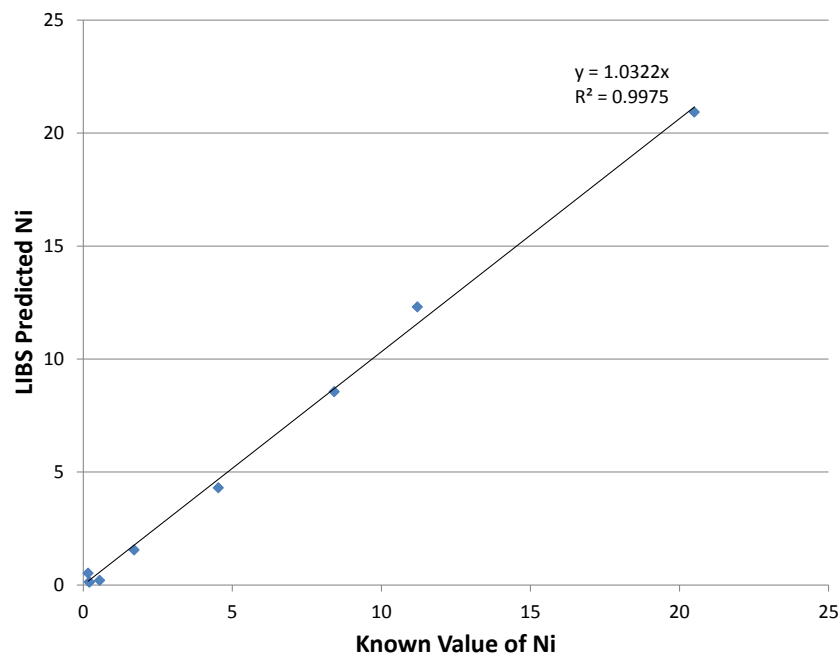
比对测试结果：好~~

- 预测值与实际值吻合度非常好
- Cr, Mn, Mi, Si, P, Cu, Mo, Co
- 理想的预测值是 45° 的一条直线。

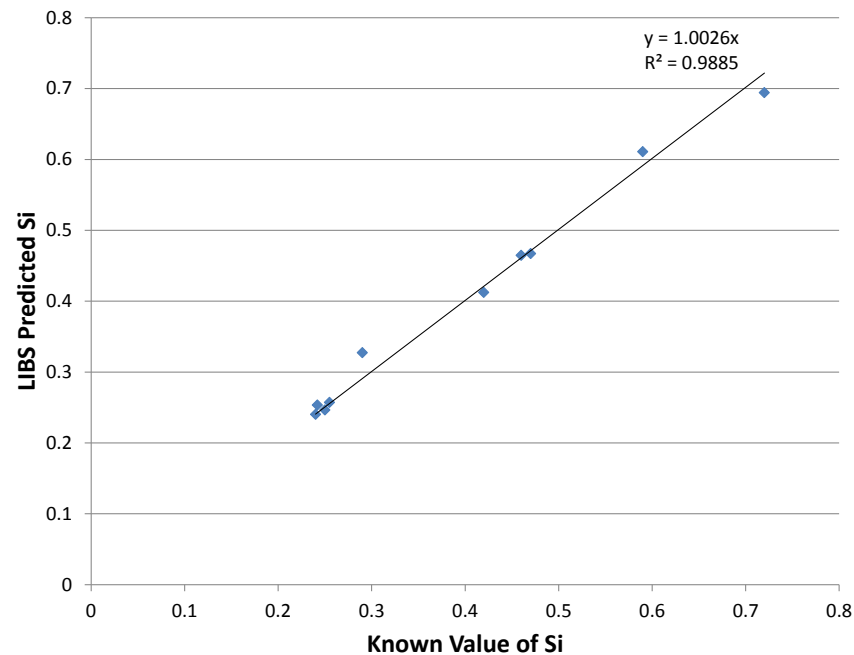


NI,SI的测量

LIBS Insight Ni Prediction

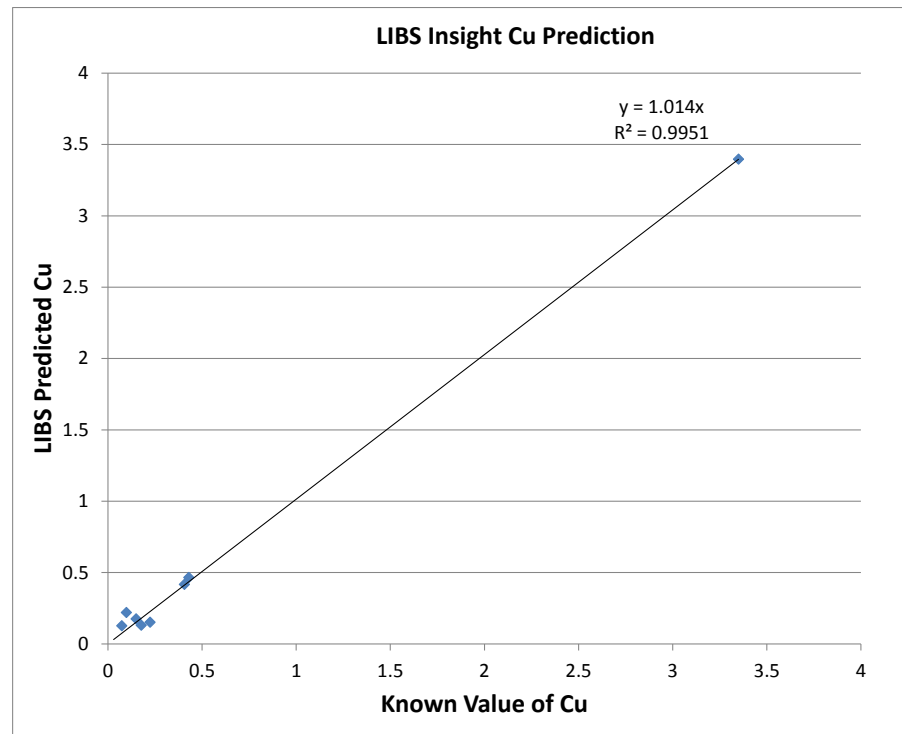
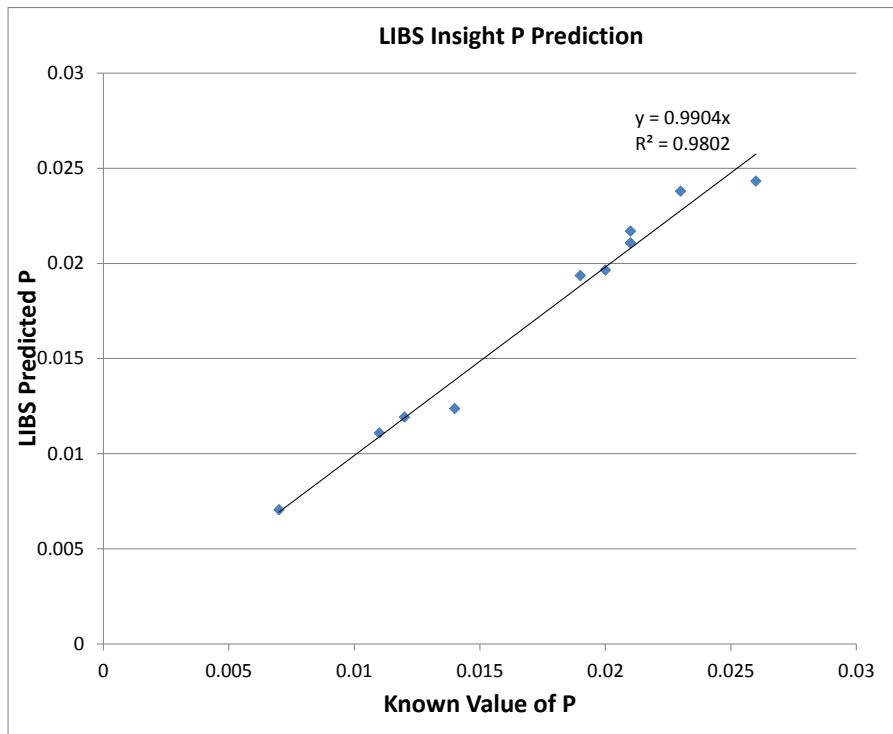


LIBS Insight Si Prediction

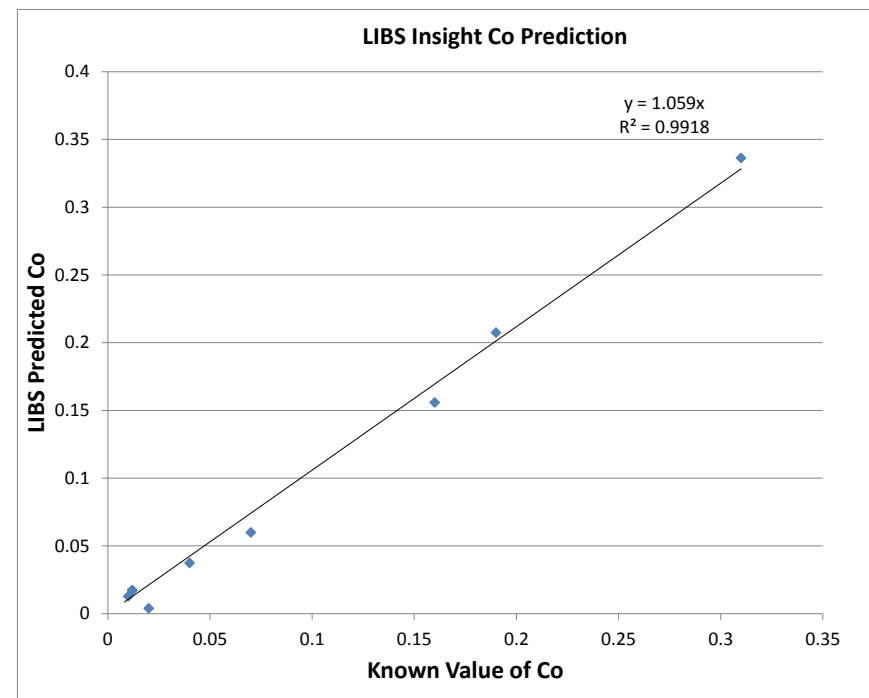
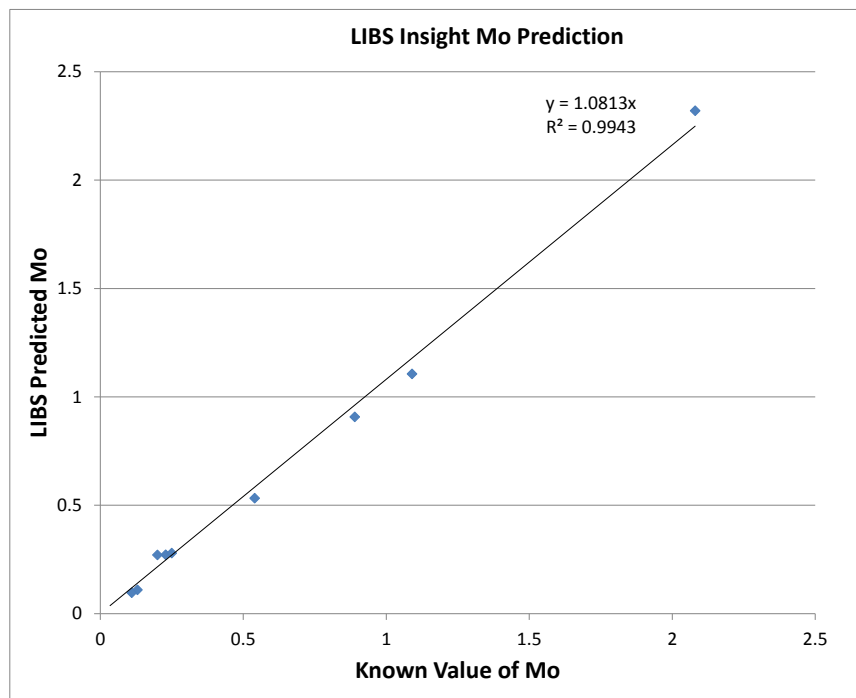


- 线性度很好，校正曲线过（0,0）点

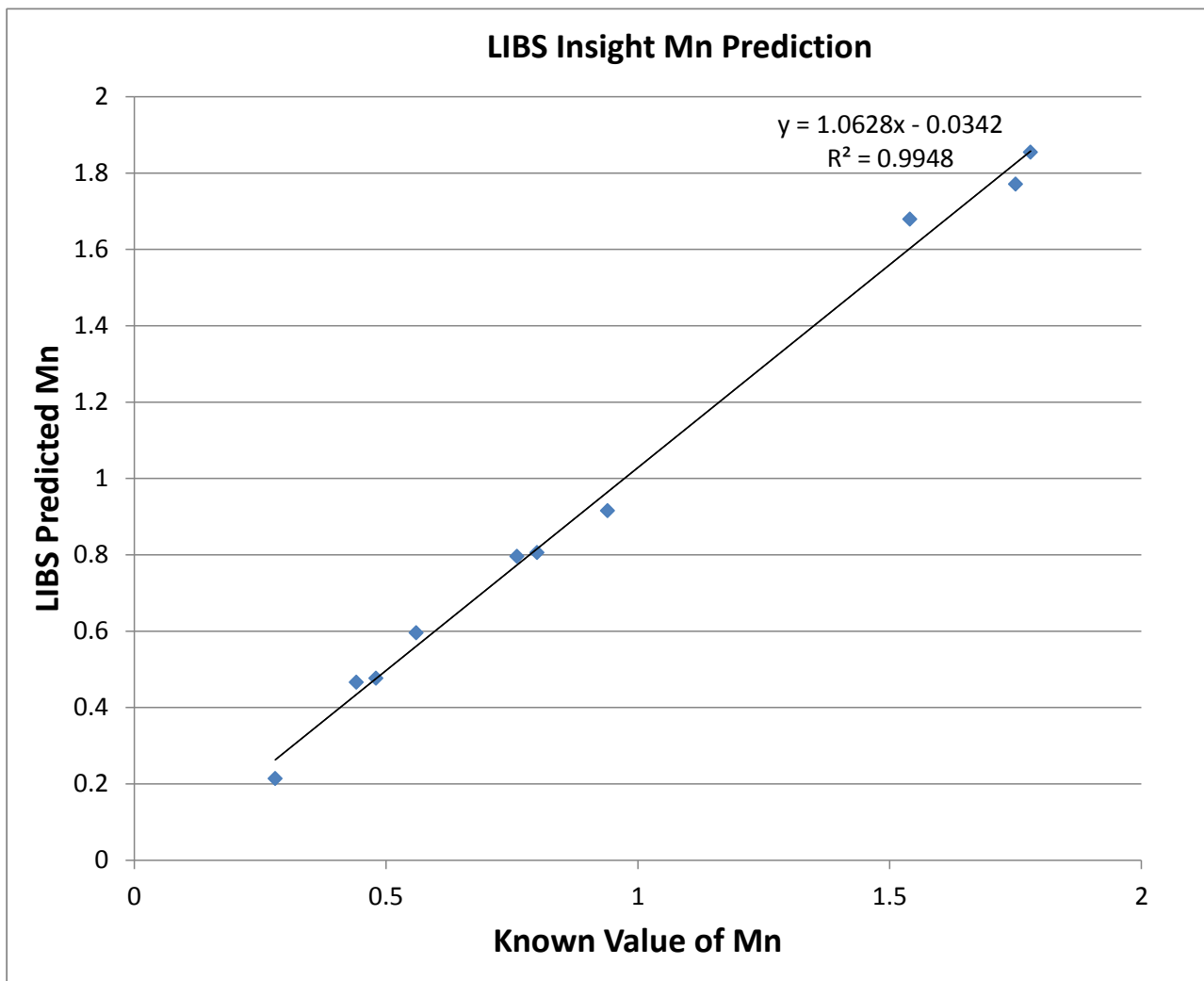
P, Cu的测量



Mo,Co的测量



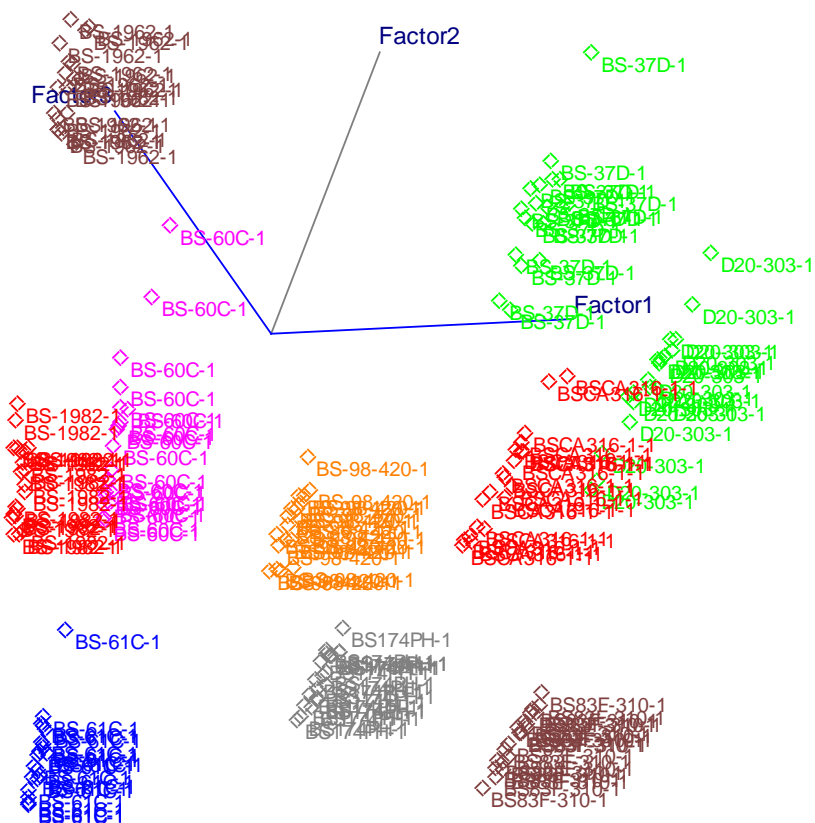
C, Mn的测量



• 结论

- 校正后预测未知浓度样品效果非常好。
- 预测值标准偏差大约2-3% (Si)
- 越多数据，精度越高

根据材料类别对样品进行自动筛选



- 软件可自动筛选、聚类，判定材料类型。
- 质检、品质控制
- 快速单点测量
- 快速分类

未知钢样类型判别

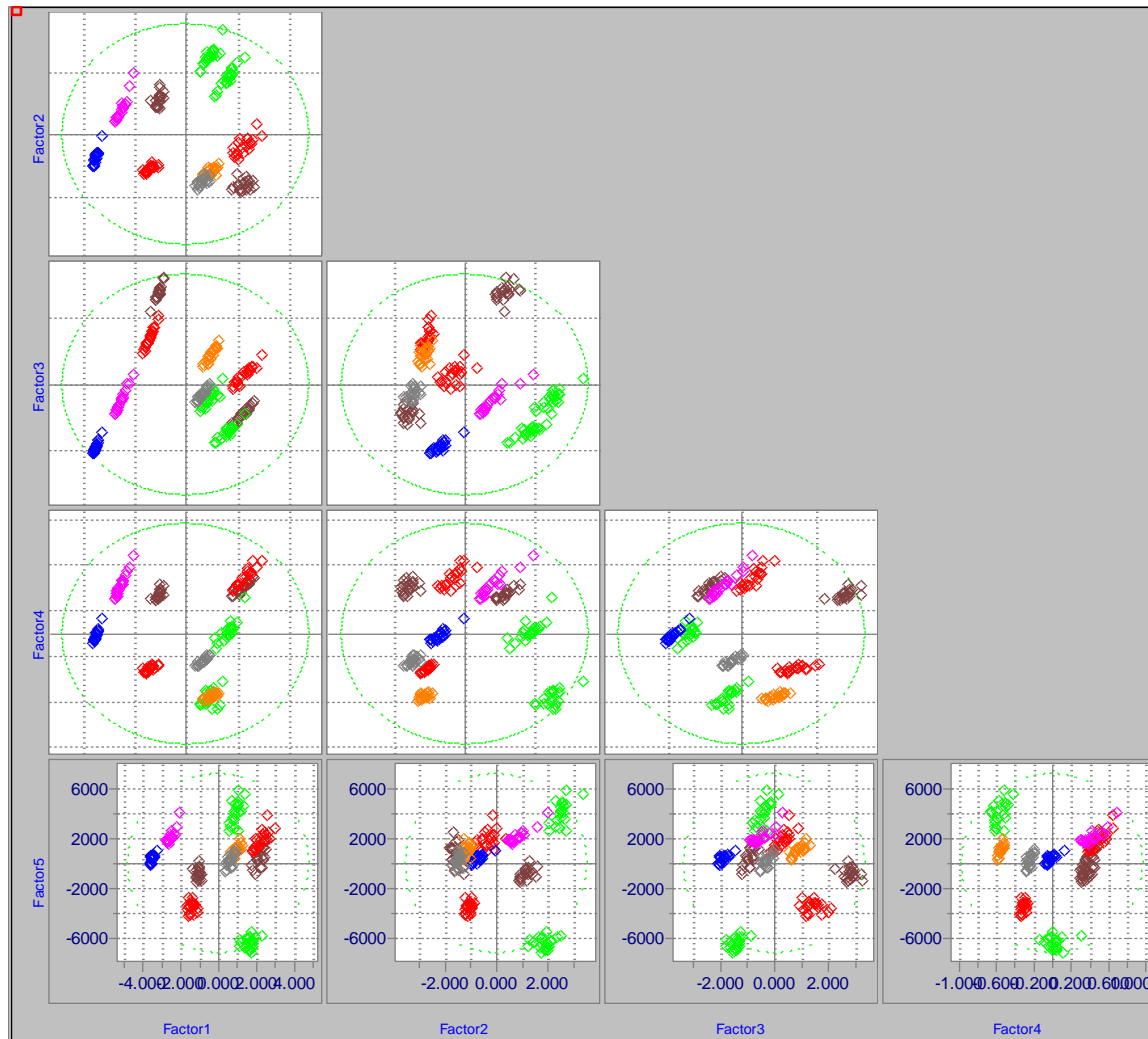
Full Data:PLS-DA Predict:Misclassifications

1.1 20.000000

		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
		Pred1@9	Pred2@7	Pred3@9	Pred4@7	Pred5@8	Pred6@9	Pred7@9	Pred8@9	Pred9@9	Pred10@9	No match	
1	Actual1	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
2	Actual2	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
3	Actual3	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	0	
4	Actual4	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	0	
5	Actual5	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	0	
6	Actual6	0	0	0	0	0	20	0	0	0	0	0	
7	Actual7	0	0	0	0	0	0	35	0	0	0	0	
8	Actual8	0	0	0	0	0	0	0	20	0	0	0	
9	Actual9	0	0	0	0	0	0	0	0	19	0	1	
10	Actual10	0	0	0	0	0	0	0	0	0	20	0	
11	Unmodelle	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	
12													
13													

- 一次实验几乎100%判定正确
- 报告中的“No Match” – 客户愿意的话，可再进行一次识别。

数据可进行多维分类



- 第一个图是用二维分类。
- 第二个是四维分类。
- 强大的软件及数学建模处理方法。

矿业应用 – 磷肥案例



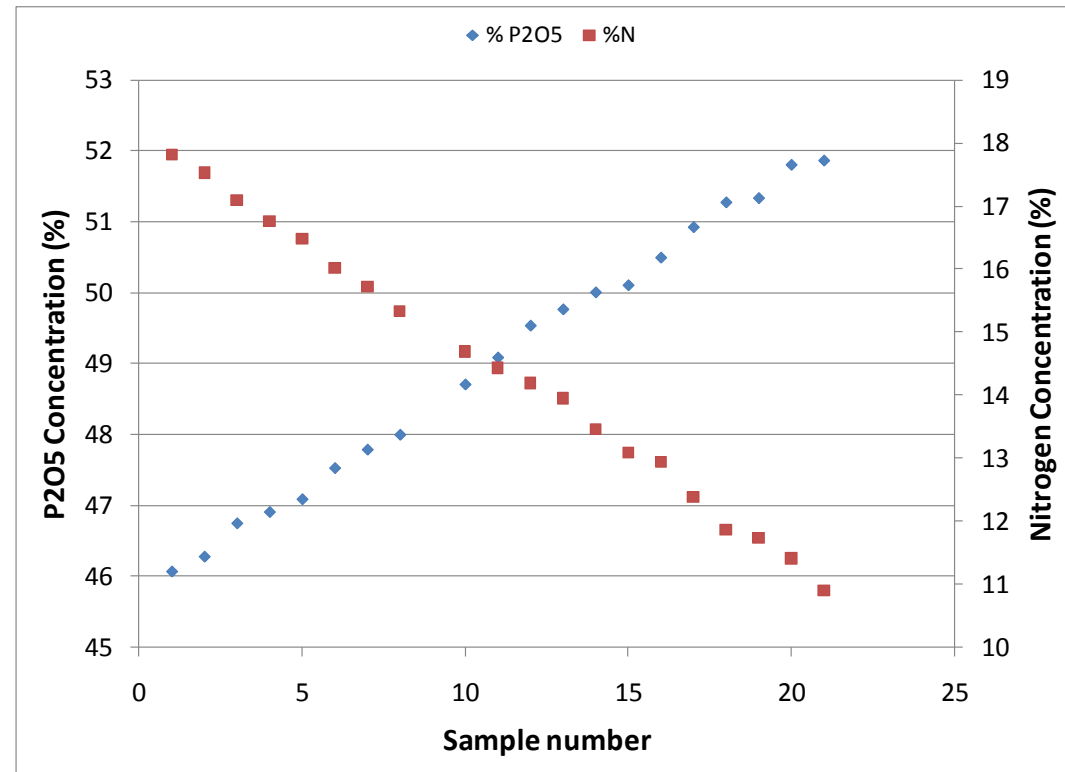
- 肥料中快速测定磷、氮含量十分重要。
- 产品说明及复合肥
- LIBS 提供相对快速的测量方法应用。

LIBS采样分析流程



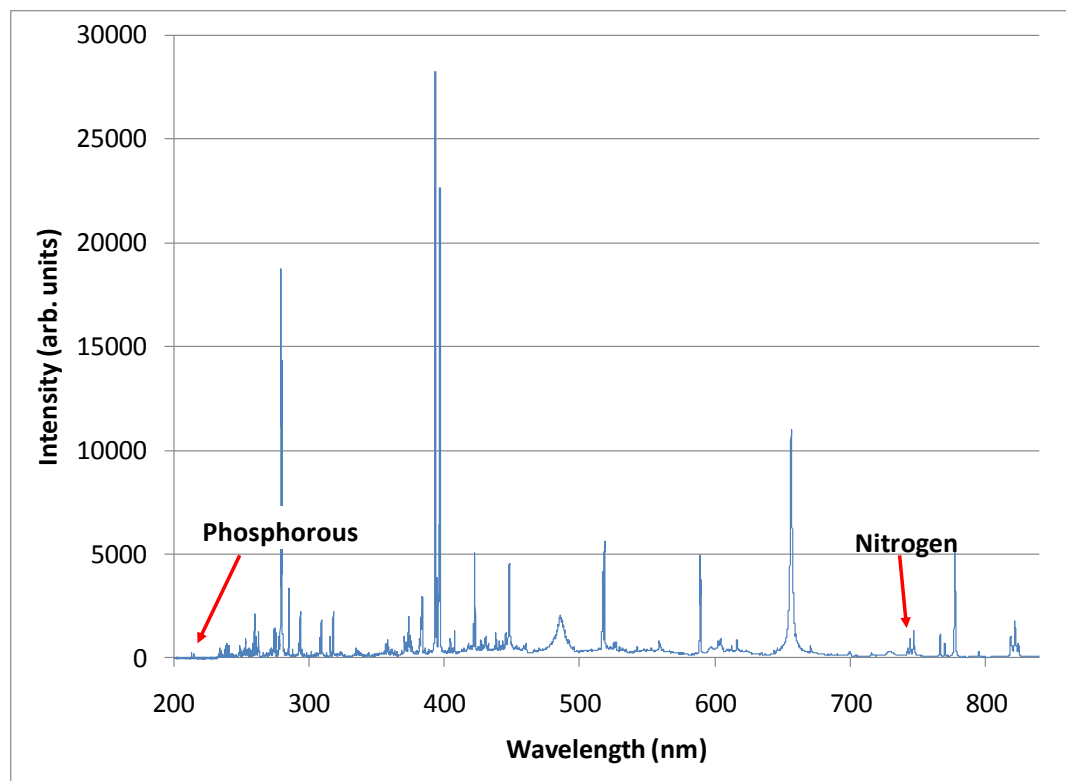
样品	1	3	5	7	9	11	13	15	17	21
P2O5 (%)	46.06	46.74	47.08	47.78	48.73	49.08	49.76	50.1	50.92	51.86
N (%)	17.81	17.09	16.48	15.72	15.01	14.43	13.95	13.09	12.38	10.9

- Photon Machines Insight™ 系统测量肥料颗粒，来判定成分比例。
- 10个样品（P,N浓度变化），每个样品上5次采样测量，数据如右所示。



Insight™ LIBS 系统参数设置

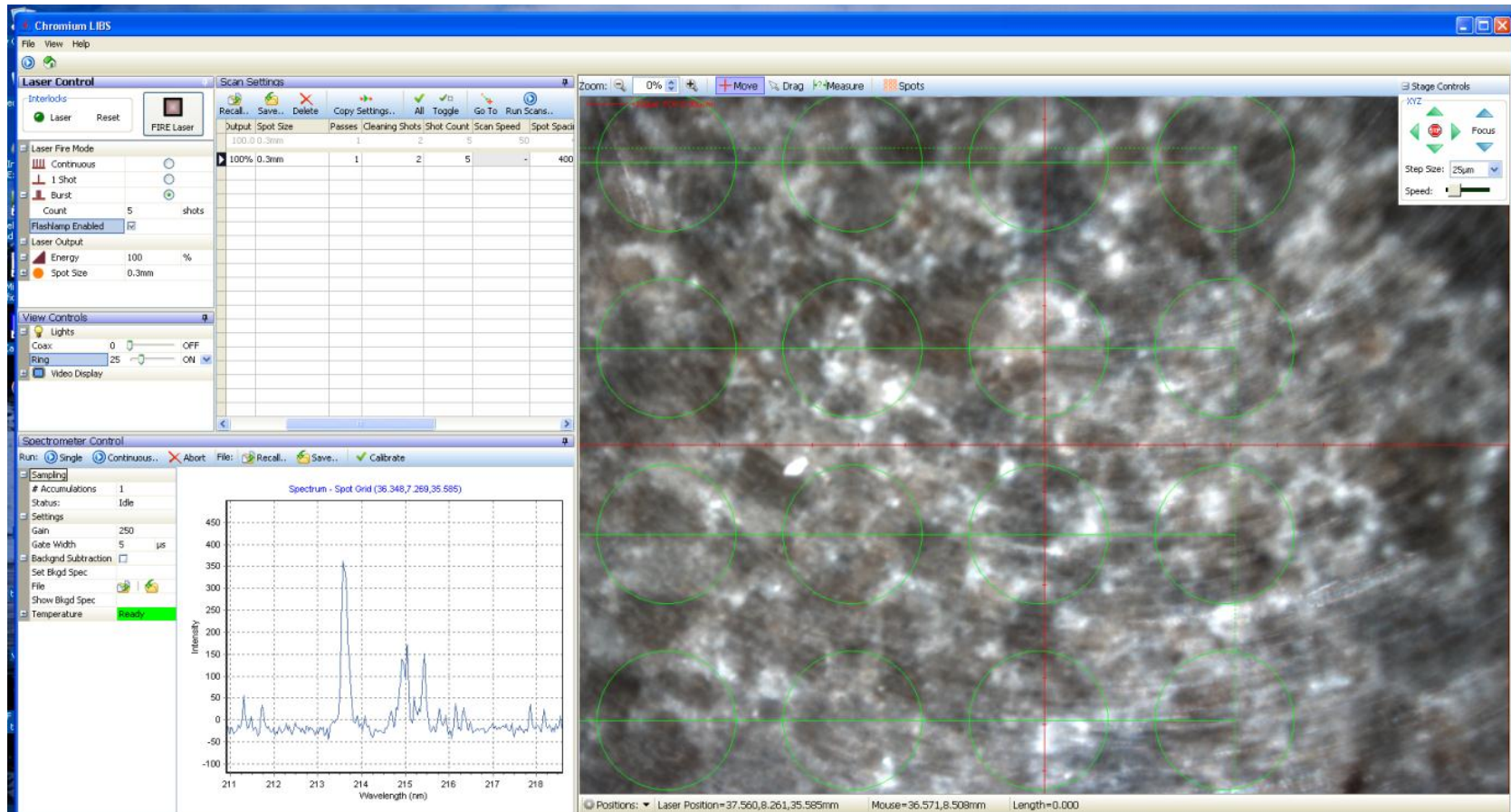
- 激光斑点尺寸：
400um。
- 同一个点先是2个激光脉冲用于清洗样品表面，接着10次脉冲用于测量。
- 增强型CCD相机及光谱仪。



LIBS光谱提供足够的光谱信息

LIBS 分析

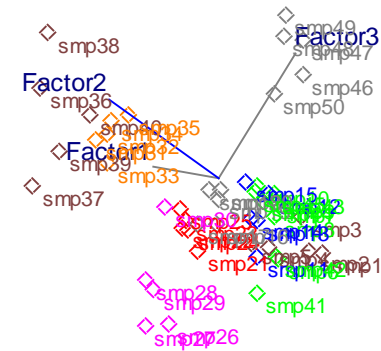
- Insight™ LIBS 系统：绿色圈代表选取的400um的采样分析点，光谱中大的发射谱线是磷的发射线。



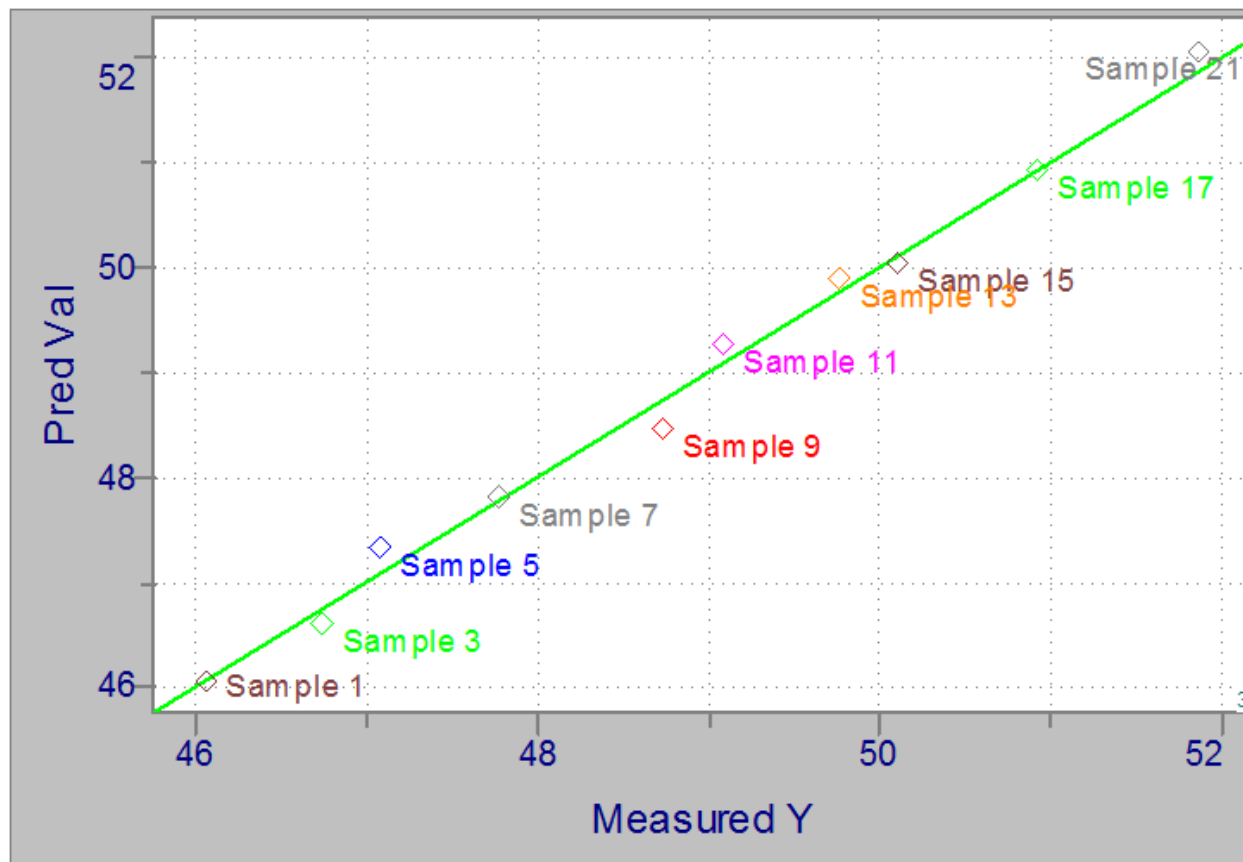
肥料样品的PCA ,SIMCA聚类分析

Actual Sample Class	Predicted Sample Class									
	1	3	5	7	9	11	13	15	17	21
	5	5								
	3		5							
	5			5						
	7				5					
	9					5				
	11						5			
	13							5		
	15								5	
	17									5
	21									5

- 用三个主成分因子对样品进行预测分类。



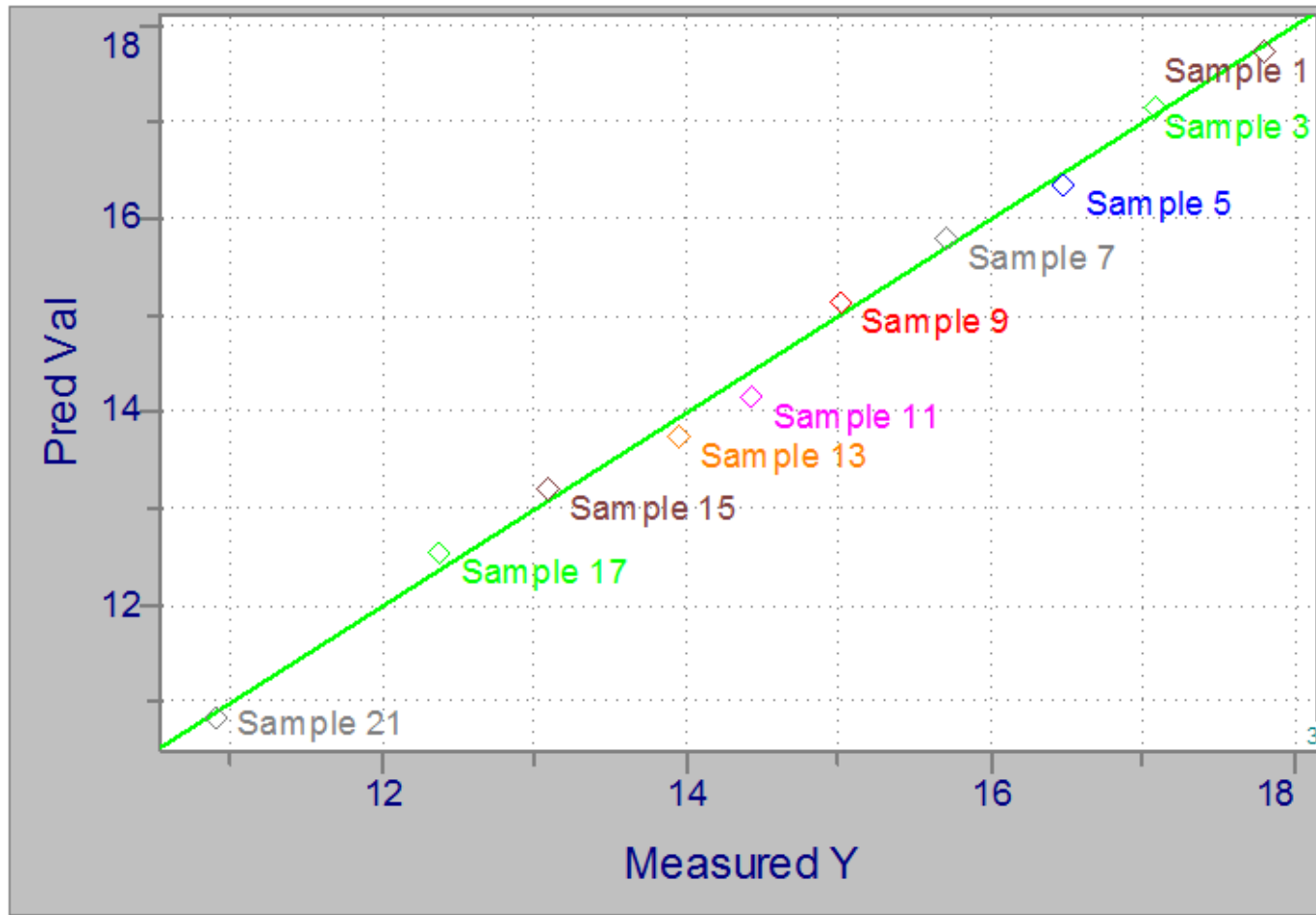
肥料样品的 PLS-1 建模



- 样品分为训练集与预测集。
- 图中显示预测值与实际真值比较。
- 3-因子PLS (Pirouette™)

Model performance on test set – 磷

肥料样品的 PLS-1 建模



Model performance on test set – 氮

磷肥样品LIBS测试结果总结

- 快速测定，使产品担保成为可能。
- 对轻元素如N,P测定效果好。

- 软件及系统需根据具体应用来配置
 - LIBS 硬件及校正需根据应用配置。
 - 一些具体应用，将LIBS从科研带到了实用阶段。
- 将化学计量学方法集成到系统中，便于分析测试人员或技术员使用。
 - 便于驱动LIBS向更多领域推广。

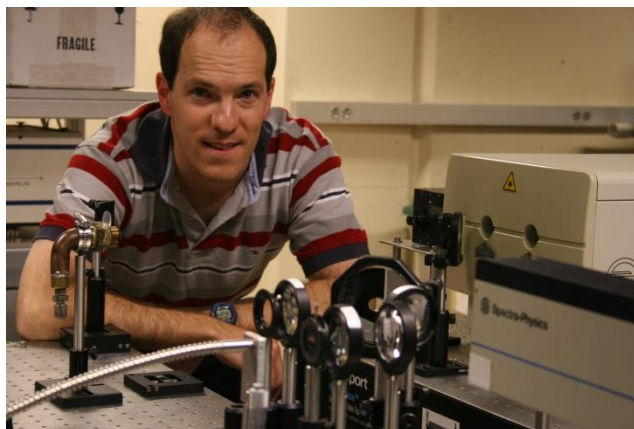
新硬件、软件集成

趋势3: 系统优势

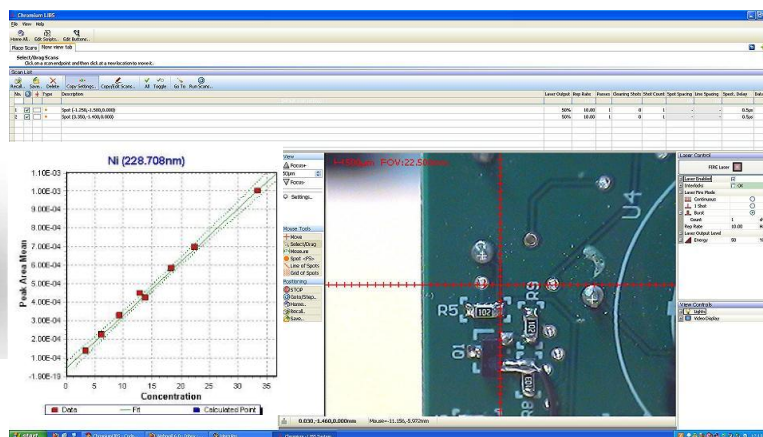
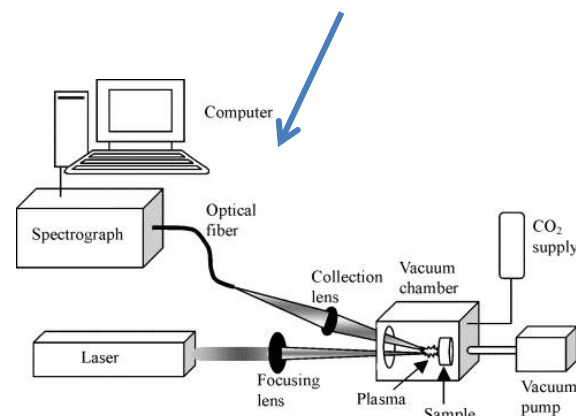
LIBS正成为主流

- 10年间LIBS应用得到飞跃性发展。

Steve in 2005



Sallé et al., SAB V60 (4), April 2005, p479.



Measurement	Total P %	SO4 %
1	9.80	11.23
2	9.89	10.56
3	9.89	10.59
4	10.01	10.34
5	10.03	10.55
6	9.66	10.51
Average	9.88	10.63
Std Deviation	0.14	0.31
RSD	1.39%	2.88%
Certificate Value	9.88	10.63

LIBS 系统

硬件、软件集成



- 好的激光器
 - 稳定
 - 高重复性、可靠性
 - 维护成本低
- 好的光谱仪
 - 宽光谱光谱仪-Ocean Optics
 - 增强型系统
- 样品室
- 分析软件
 - 用于专业分析测试人员
 - 用于一般技术员
 - 用于操作人员，无光谱学背景



Insight™

微量聚焦采样



Spectrolaser®

直观的软件
大样品采样

更多新的及手持式系统...

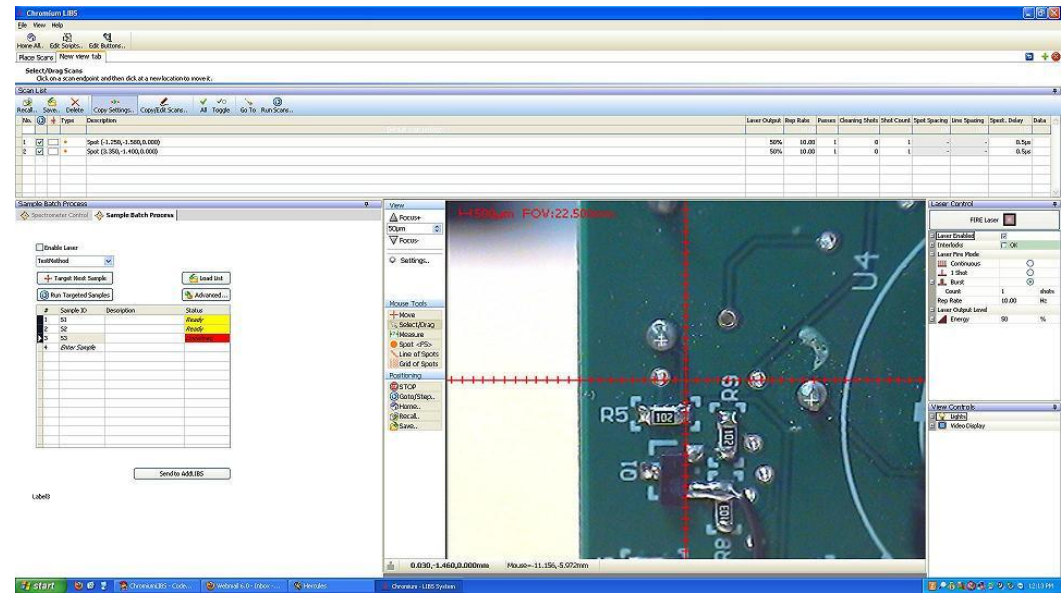
Photon Machines SolderScan系统 – ROHS检测一体化检测及分析系统



美国军队应用

- 检测焊接剂中Pb含量。
- 24 名技术员受训，负责常规应用。

采样与分析系统集成一体



- 界面给予客户红绿灯指示，提示Pb含量是否超过3%。
- 识别焊接剂类型。



总结:LIBS应用趋势

LIBS 优势:

- 快速分析
- 可测试所有轻元素。
- 可测试成分含量及比例
- 校正后可做定量测量
- 深度方向上剖切测量
- 表面上多点采样测量
- ~2-3% 相对不确定性（内标法-比例）
- ~2-4% 相对不确定性（单发射线）

应用趋势:

趋势1: 化学计量学

趋势2: 具体应用为导向

趋势3: 更为可靠的系统

The screenshot displays the 'photon machines' software interface. The main window is divided into several sections:

- Top Bar:** Includes a file menu, a view menu, and a status bar showing 'v:\Users\Meg\Documents\325 test data\h1 325 1st'.
- Left Panel:** Contains a 'Select Region with Cursors' section with 'Snap-to-peak' and 'Free-form' options. Below this are input fields for 'Start' (X: 330.70, Y: 67413.00) and 'End' (X: 324.36, Y: 109757.50). A 'Pixel' field shows '714'. A 'Graph Control Help' button is also present.
- Right Panel:** A large plot area showing a spectrum with a blue line and several peaks. The y-axis ranges from 0 to 219595, and the x-axis ranges from 310.27 to 339.21. A peak is labeled 'Ba [324.754]'. A 'Free-Form Zoom' button is located above the plot.
- Bottom Panel:** Contains a 'Select X Axis' dropdown menu with options like 'Cu Conc', 'Total Light', 'Cu327', 'Wavelength', and 'LH5Base'. A 'Select Y Axis' dropdown menu with options like 'Cu Conc', 'Total Light', 'Cu327', 'Pe-Database', and 'LH5Base'. A 'Select Fit' section with radio buttons for 'Least Square', 'Least Absolute Residual', 'Biquase', and 'Polynomial - Order 2'. A 'Fit' button is also present.
- Bottom Right Panel:** A table with columns 'Pixel', 'Wavelength', 'Width', 'Amplitude', 'Label', and 'LH5_Start'. It lists several peaks, including 'Cu [324.754]'. A 'Find Peaks' button is located below the table.

联系海洋光学亚洲分公司: asiamkt@oceanoptics.com

服务热线：400-623-2690