



(12) 发明专利申请

(10) 申请公布号 CN 101750401 A

(43) 申请公布日 2010.06.23

(21) 申请号 200810229662.0

(22) 申请日 2008.12.12

(71) 申请人 中国科学院沈阳自动化研究所
地址 110016 辽宁省沈阳市东陵区南塔街
114 号

(72) 发明人 于海斌 孙兰香 杨志家 郭前进
辛勇 丛智博

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 许宗富

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

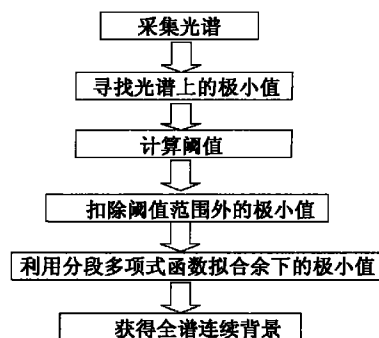
权利要求书 1 页 说明书 4 页 附图 4 页

(54) 发明名称

自动校正激光诱导等离子体发射光谱连续背景干扰的方法

(57) 摘要

本发明公开一种自动校正激光诱导等离子体发射光谱连续背景干扰的方法,通过计算机控制程序,执行步骤:1) 采集等离子体发射的带有连续背景干扰的光谱,寻找所述光谱上的所有极小值;2) 计算所述极小值取舍的阈值,3) 将相邻极小值变化率与阈值比较,扣除极小值取舍的阈值范围外的极小值;4) 采用分段多项式函数拟合扣除后剩余的极小值,得拟合函数,作为光谱连续背景的估计函数,用来估计背景;5) 用带有连续背景干扰的光谱强度减去估计背景值,得校正后的激光诱导等离子体发射光谱。本发明不需要人参与,对于整个光谱范围实现一次性全谱背景自动校正,准确、快速,适用于简单的光谱和复杂的光谱;提高样品组分分析的性能。



1. 一种自动校正激光诱导等离子体发射光谱中连续背景干扰的方法,其特征在于:通过计算机控制程序,执行如下步骤:

步骤 1) 采集等离子体发射的带有连续背景干扰的光谱,寻找所述光谱上的所有极小值;

步骤 2) 计算所述极小值取舍的阈值,计算式如下:

$$\theta = \frac{k_{\delta}}{RSD(r_j)} \cdot \bar{r}_j$$

其中 r_j 为相邻两个极小值间的变化率,定义为:

$$r_j = |k_{j+1,j}| = |(I_{j+1} - I_j) / (\lambda_{j+1} - \lambda_j)|$$

其中 $j+1$ 与 j 为按波长大小排序的两个极小值点, I_{j+1} 、 I_j 和 λ_{j+1} 、 λ_j 分别为相邻极小值处的光谱强度和波长, \bar{r}_j 为 r_j 的平均值, $RSD(r_j)$ 为 r_j 的相对标准差; k_{δ} 为背景估计缩放系数,其值一般范围为 $0.4 < k_{\delta} < 0.6$; $k_{j+1,j}$ 为两个极小值点 $j+1$ 对 j 的变化率;

步骤 3) 将相邻极小值变化率 r_j 与阈值 θ 比较,扣除极小值取舍的阈值范围外的极小值;

步骤 4) 采用分段多项式函数拟合扣除后剩余的极小值,得拟合函数,作为光谱连续背景的估计函数,用来估计背景;

步骤 5) 用带有连续背景干扰的光谱强度减去估计背景值,得校正后的激光诱导等离子体发射光谱。

2. 根据权利要求 1 所述的自动校正激光诱导等离子体发射光谱连续背景干扰的方法,其特征在于:所述背景估计缩放系数 k_{δ} 为可调因子,用于增大背景估计的伸缩性(如果初次背景扣除不合理,通过调整缩放系数 k_{δ} 缩放阈值,得到合理的背景值)。

3. 根据权利要求 1 所述的自动校正激光诱导等离子体发射光谱连续背景干扰的方法,其特征在于:所述相邻极小值变化率与阈值比较方法:首先,从左端极小值开始向右比较,如果两个极小值点 $j+1$ 对 j 的变化率 $k_{j+1,j}$ 大于阈值 θ ,那么扣除向右比较时当前极小值点 $j+1$,并令右侧极小值点 $j+2$ 为当前极小值点 $j+1$;当向右比较结束后,开始从右端向左端对前次比较扣除后剩下的 1 个极小值点比较,如果两个极小值点 $1-1$ 对 1 的变化率 $k_{1-1,1}$ 小于 $-\theta$,那么扣除向左比较时当前极小值点 $1-1$,并令左侧极小值点 $1-2$ 为向左比较时当前极小值点 $1-1$,至此,将阈值范围外的极小值点依次扣除。

4. 根据权利要求 1 所述的自动校正激光诱导等离子体发射光谱连续背景干扰的方法,其特征在于:所述步骤 4) 中采用的分段多项式函数,其由多个多项式函数组成,多项式函数根据所需测量光谱范围而采用分段式,并按照光谱段分成几个匹配区域。

自动校正激光诱导等离子体发射光谱连续背景干扰的方法

技术领域

[0001] 本发明涉及材料组成分析技术领域,具体说是一种自动校正激光诱导等离子体发射光谱连续背景干扰的方法。

背景技术

[0002] 激光诱导等离子体发射光谱,又称激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种原子发射光谱分析技术,在材料组成分析中具有广泛的应用范围。在LIBS中,脉冲激光通过会聚透镜会聚后产生超过百 MW/cm^2 的功率密度,使一小部分被测物质熔化、蒸发,产生具有高温、高电子密度的等离子体。通过对等离子体的发射光谱进行分析就可以判定被测物质的组分。

[0003] 在激光诱导等离子体初期在强烈的背景辐射淹没了代表元素特征的离散谱线。连续背景辐射的衰减速度比离散谱线的衰减速度快,因此随着等离子体的消亡,离散辐射逐渐明显。通过具有时间分辨能力的检测器延时光谱信号进行检测可以大大降低光谱信号中的背景强度,但是不能完全消除。另外,有时为了成本考虑或者为了获得紧凑便携的设备,检测器不具有时间分辨的能力,那么光谱信号中叠加强烈的连续背景干扰,对物质成分的定量分析性能造成极大的破坏。

[0004] 连续背景干扰的检测与校正不是一件简单的工作,尤其在LIBS中。激光诱导产生的等离子体波动大,光谱重复性差,连续背景辐射也是变化的。因此,对于连续背景的检测与扣除最好能够根据测量环境及样品的不同动态地进行。

[0005] 通常用于背景检测的方法有在峰法和离峰法。在峰法是通过测量空白样品的光谱作为背景光谱。这种方法十分准确,但是由于配置与分析样品基体一致的空白样品是件非常困难的事情,尤其在分析固体样品时很难办到,因此该方法在实际分析时很难实施。离峰法是通过在分析谱线两端找到两个合适的背景点,通过插值得到谱线中心位置处的光谱背景。这种方法只适合变化缓慢的背景估计,而且当分析线两端存在谱线重叠干扰时很难找到合适的两点进行插值。

[0006] 在峰法与离峰法都需要人工参与,而且操作复杂,适应范围窄,无法实现光谱连续背景的计算机自动扣除。

发明内容

[0007] 为了克服现有技术中需要人工参与且操作复杂,适应范围窄等不足,本发明目的在于提供一种自动校正激光诱导等离子体发射光谱连续背景干扰的方法,具有准确、快速检测与校正,操作简单等特点。

[0008] 为实现上述目的本发明采用的技术方案是:

[0009] 步骤1) 采集等离子体发射的带有连续背景干扰的光谱,寻找所述光谱上的所有极小值;

[0010] 步骤2) 计算所述极小值取舍的阈值,计算式如下:

$$[0011] \quad \theta = \frac{k_s}{RSD(r_j)} \cdot \bar{r}_j$$

[0012] 其中 r_j 为相邻两个极小值间的变化率, 定义为:

$$[0013] \quad r_j = |k_{j+1, j}| = |(I_{j+1} - I_j) / (\lambda_{j+1} - \lambda_j)|$$

[0014] 其中 $j+1$ 与 j 为按波长大小排序的两个极小值点, I_{j+1} 、 I_j 和 λ_{j+1} 、 λ_j 分别为相邻极小值处的光谱强度和波长, \bar{r}_j 为 r_j 的平均值, $RSD(r_j)$ 为 r_j 的相对标准差; k_s 为背景估计缩放系数, 其值一般范围为 $0.4 < k_s < 0.6$; $k_{j+1, j}$ 为两个极小值点 $j+1$ 对 j 的变化率;

[0015] 步骤 3) 将相邻极小值变化率 r_j 与阈值 θ 比较, 扣除极小值取舍的阈值范围外的极小值;

[0016] 步骤 4) 采用分段多项式函数拟合扣除后剩余的极小值, 得拟合函数, 作为光谱连续背景的估计函数, 用来估计背景;

[0017] 步骤 5) 用带有连续背景干扰的光谱强度减去估计背景值, 得校正后的激光诱导等离子体发射光谱。

[0018] 所述的自动校正激光诱导等离子体发射光谱连续背景干扰的方法, 其中背景估计缩放系数 k_s 为可调因子, 用于增大背景估计的伸缩性 (如果初次背景扣除不合理, 通过调整缩放系数 k_s 缩放阈值, 得到合理的背景值)。

[0019] 步骤 3) 中相邻极小值变化率与阈值比较方法: 首先, 从左端极小值开始向右比较, 如果两个极小值点 $j+1$ 对 j 的变化率 $k_{j+1, j}$ 大于阈值 θ , 那么扣除向右比较时当前极小值点 $j+1$, 并令右侧极小值点 $j+2$ 为当前极小值点 $j+1$; 当向右比较结束后, 开始从右端向左端对前次比较扣除后剩下的 1 个极小值点比较, 如果两个极小值点 $1-1$ 对 1 的变化率 $k_{1-1, 1}$ 小于 $-\theta$, 那么扣除向左比较时当前极小值点 $1-1$, 并令左侧极小值点 $1-2$ 为向左比较时当前极小值点 $1-1$, 至此, 将阈值范围外的极小值点依次扣除。

[0020] 所述步骤 4) 中采用的分段多项式函数, 其由多个多项式函数组成, 多项式函数根据所需测量光谱范围而采用分段式, 并按照光谱段分成几个匹配区域。

[0021] 本发明的优点为:

[0022] 1、本发明自动校正激光诱导等离子体发射光谱连续背景干扰的方法, 完全不需要人参与, 通过计算机自动校正所获得的光谱数据, 对于整个光谱范围实现一次性全谱背景校正, 计算速度快。

[0023] 2、本发明实现光谱信号的准确、快速校正, 便于 LIBS 实现现场分析, 提高样品组分分析的性能。

[0024] 3、本发明不仅适用于简单平滑光谱的连续背景扣除, 而且还适用于存在大量光谱重叠的复杂光谱。

[0025] 4、本发明不仅可以用于激光诱导击穿光谱背景干扰的校正, 而且可以推广应用到其他等离子体发射光谱的背景干扰的校正。

附图说明

[0026] 图 1 是本发明步骤框图。

[0027] 图 2 是本发明一个实施例计算机控制程序流程图。

[0028] 图 3-1 是本发明一个实施例样品为空气的简单光谱图像。

- [0029] 图 3-2 是本发明一个实施例样品为纯铝材料的简单光谱图像。
 [0030] 图 3-3 是本发明一个实施例样品为铝合金的简单光谱图像。
 [0031] 图 4-1 是本发明一个实施例样品为炉渣的复杂光谱图像。
 [0032] 图 4-2 是本发明一个实施例样品为低合金钢材料的复杂光谱图像。

具体实施方式

[0033] 实施例

[0034] 如图 1、2 所示,本发明自动校正激光诱导等离子体发射光谱中连续背景干扰的方法,通过计算机控制程序,执行如下步骤:

[0035] 步骤 1) 采集等离子体发射的带有连续背景干扰的光谱,寻找所述光谱上的所有极小值;具体通过程序初始化采集光谱数据,光谱数据包含 n 个数据点 $(I(i), \lambda(i))$, n 由探测器类型决定。本实施例采用 7×2048 像素的 CCD 探测器,光谱波长范围为 $200\text{nm}-980\text{nm}$,那么 n 的值为 14336;在 n 个光谱数据中寻找所有极小值点。

[0036] 按照波长从小到大将极小值点排序,序号为 $j = 1, 2, \dots, m$, m 为极小值点总数,极小值点包含波长与强度的信息 (λ_j, I_j) 。

[0037] 步骤 2) 计算所述极小值取舍的阈值(用于判断极小值是否在连续背景上);计算式如下:

$$[0038] \quad \theta = \frac{k_s}{RSD(r_j)} \cdot \bar{r}_j \quad (1)$$

[0039] 其中 r_j 为相邻两个极小值间的变化率,定义为:

$$[0040] \quad r_j = |k_{j+1,j}| = |(I_{j+1} - I_j) / (\lambda_{j+1} - \lambda_j)| \quad (2)$$

[0041] 其中 $j+1$ 与 j 为按波长大小排序的两个极小值点, I_{j+1} 、 I_j 和 λ_{j+1} 、 λ_j 分别为相邻极小值处的光谱强度和波长, \bar{r}_j 为 r_j 的平均值, $RSD(r_j)$ 为 r_j 的相对标准差; k_s 为背景估计缩放系数,其值一般范围为 $0.4 < k_s < 0.6$; $j+1$ 与 j 为按波长大小排序的两个极小值点, $k_{j+1,j}$ 为两个极小值点 $j+1$ 对 j 的变化率,换言之, $k_{j+1,j}$ 是第 $j+1$ 个极小值对第 j 个极小值的变化率,显然 $k_{j+1,j} = -k_{j,j+1}$ 。

[0042] 首先通过式 2) 计算所有相邻极小值点之间的变化率,再通过公式 1) 计算极小值取舍阈值。本发明关键的部分是判定极小值取舍的阈值。阈值的大小直接决定背景估计的准确程度。本发明通过引入一个可调因子,即:背景估计缩放系数 k_s 增大了背景估计的伸缩性。如果初次背景扣除不合理,可以通过调整 k_s 缩放阈值,直到得到合理的背景值。

[0043] 步骤 3) 将相邻极小值变化率 r_j 与阈值 θ 比较,扣除极小值取舍的阈值范围外的极小值。扣除方法通过完成两个方向的极小值点比较完成,具体方法为:首先,从左端极小值开始向右比较,如果两个极小值点 $j+1$ 对 j 的变化率 $k_{j+1,j}$ 大于阈值 θ ,那么扣除向右比较时当前极小值点 $j+1$,并令右侧极小值点 $j+2$ 为当前极小值点 $j+1$;当向右比较结束后,开始从右端向左对前次比较扣除后剩下的 1 个极小值点比较,如果两个极小值点 $l-1$ 对 l 的变化率 $k_{l-1,l}$ 小于 $-\theta$,那么扣除向左比较时当前极小值点 $l-1$,并令左侧极小值点 $l-2$ 为向左比较时当前极小值点 $l-1$ 。当完成两个方向的极小值比较和扣除后,至此,将阈值范围外的极小值点依次扣除,剩余 p 个极小值点作为背景估计点。

[0044] 步骤 4) 采用分段多项式函数拟合扣除后剩余的极小值,得拟合函数,作为光谱连

续背景的估计函数,用来估计背景;具体如下:

[0045] 应用一个或多个多项式函数拟合余下的极小值点。根据所测量光谱范围,多项式函数采用分段式,按照光谱段分成几个匹配区域。多项式函数能够近似大部分的连续背景,利用多项式函数拟合余下的极小值,其拟合速度快。多项式函数的阶次通过优化选择,匹配误差最小的阶次作为最终的阶次。一个多项式函数可满足范围狭窄的光谱,多个多项式函数分段匹配测量范围宽的光谱。这种方式能够提高全谱匹配的准确性。

[0046] 本实施例光谱范围很宽为 200-980nm,如果应用一个多项式函数不能较好的匹配,会出现背景的低估或高估现象。因此采用 8 个多项式函数拟合,前 7 个覆盖波段为 100nm,最后一个覆盖波段为 80nm。多项式的阶次通过优化选择,并且不高于 10。

[0047] 步骤 5) 用带有连续背景干扰的光谱强度减去估计背景值,得校正后的激光诱导等离子体发射光谱。

[0048] 通过步骤 4) 最终获得的分段多项式函数即为连续背景的估计函数,将被测量的光谱扣除估计的连续背景即得到校正后的光谱,将校正后的光谱进行元素的量化分析可大大提高元素的量化分析的性能。

[0049] 参见图 3-1 ~ 3-3,图 4-1 ~ 4-2,其为本实施例中部分光谱范围的连续背景估计效果图形,即波长范围在 300nm ~ 500nm 的连续背景估计效果图形。其中,图 3-1 ~ 3-3 为谱线重叠少的简单光谱图,其中包含空气、纯铝样品、铝合金样品光谱;图 4-1 ~ 4-2 为谱线重叠多的复杂光谱图,其中包含转炉渣光谱和低合金钢光谱。从图上可以看出,本发明能够准确估计光谱中的连续背景,对于谱线重叠少的简单光谱及谱线重叠多的复杂光谱都能够对光谱中的连续背景干扰进行准确自动校正。

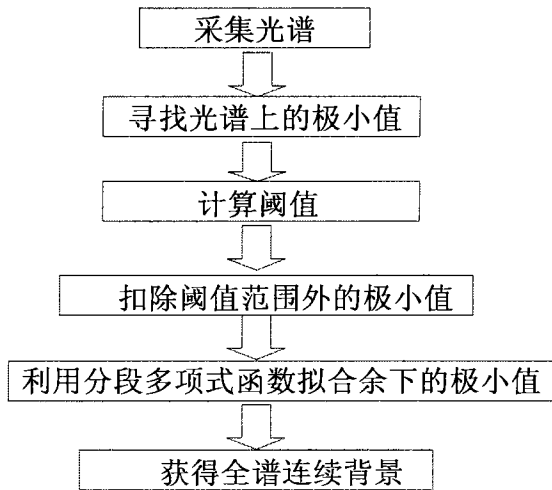


图 1

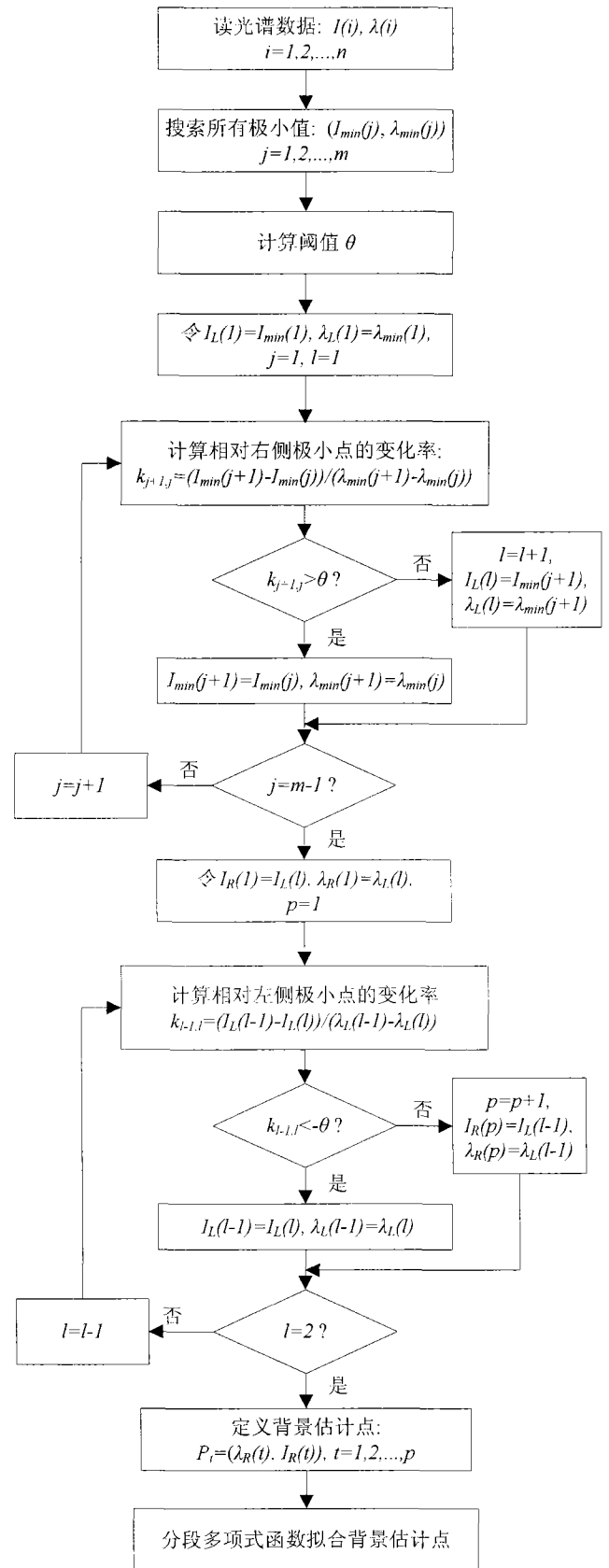


图 2

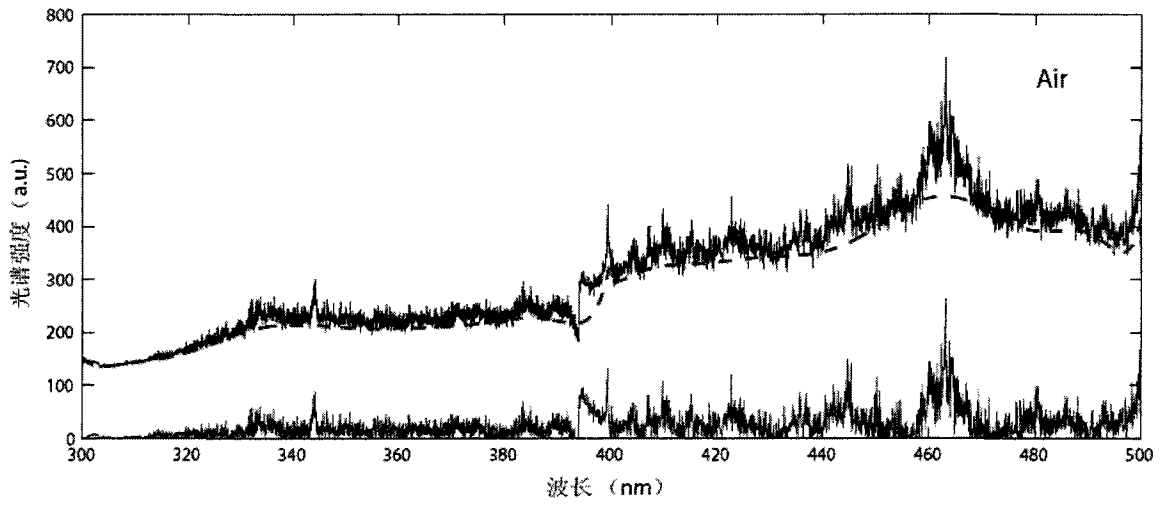


图 3-1

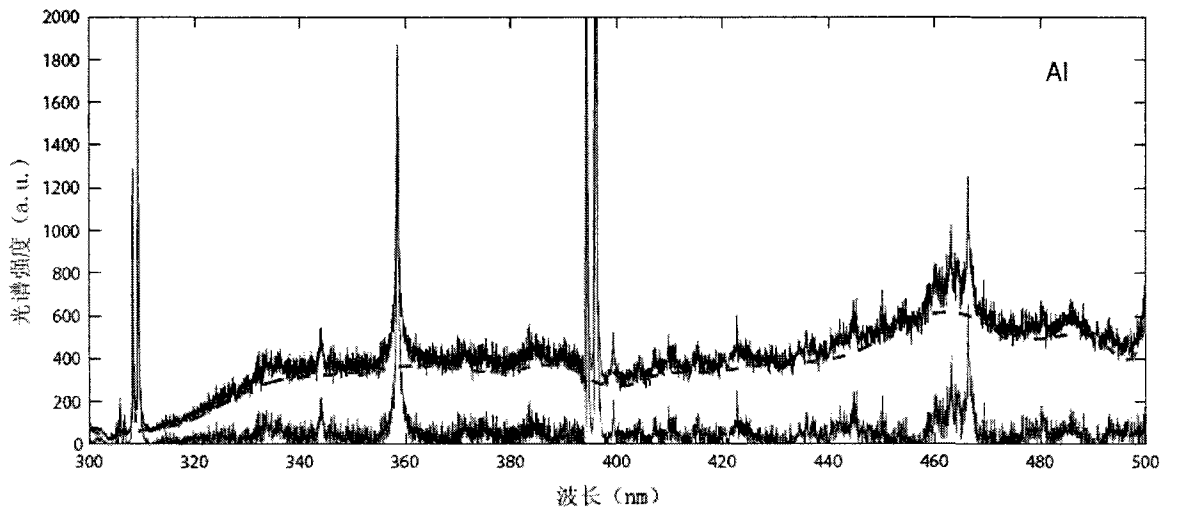


图 3-2

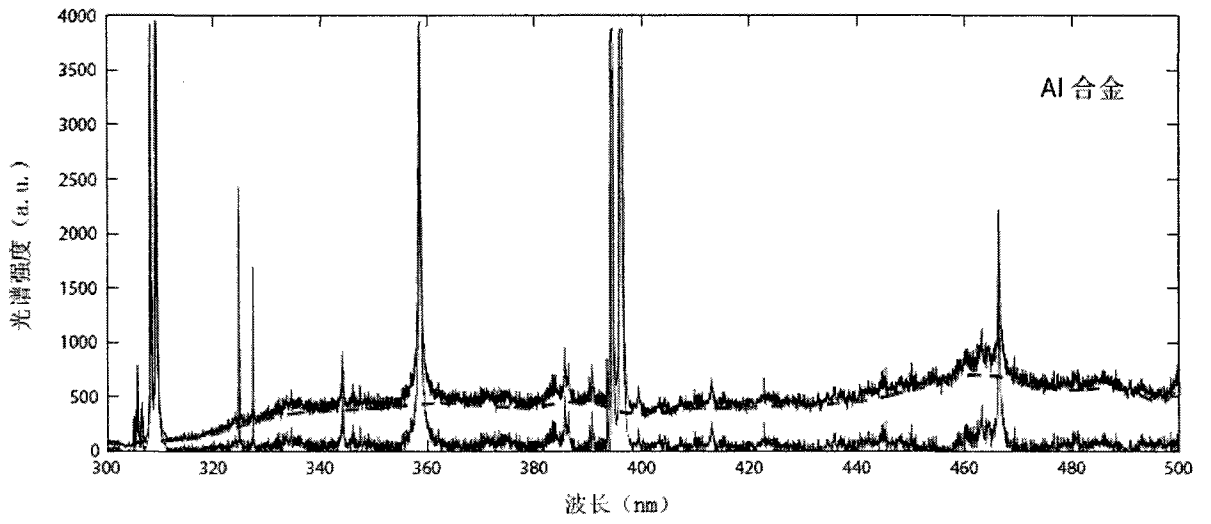


图 3-3

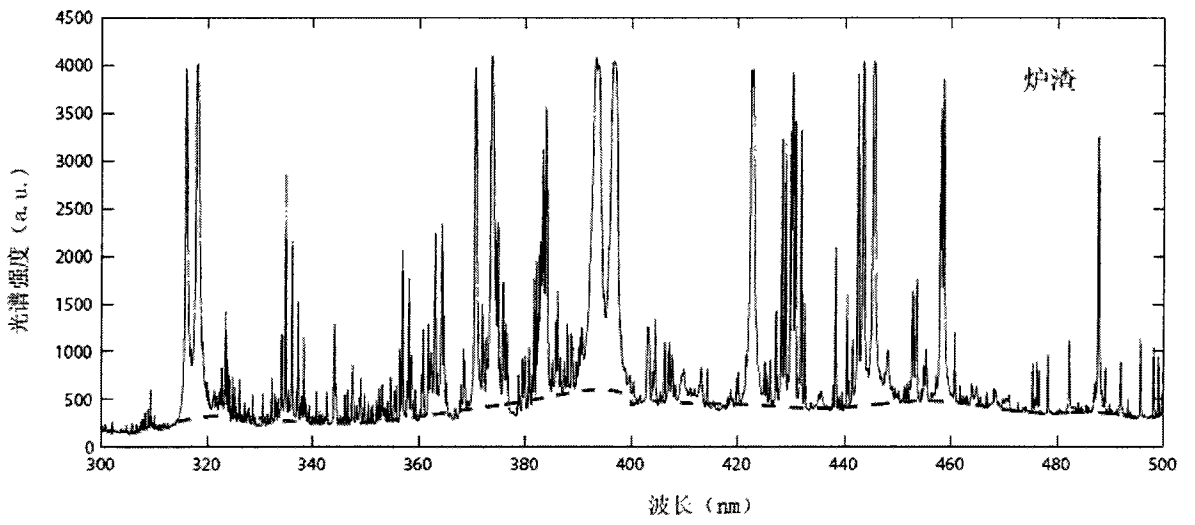


图 4-1

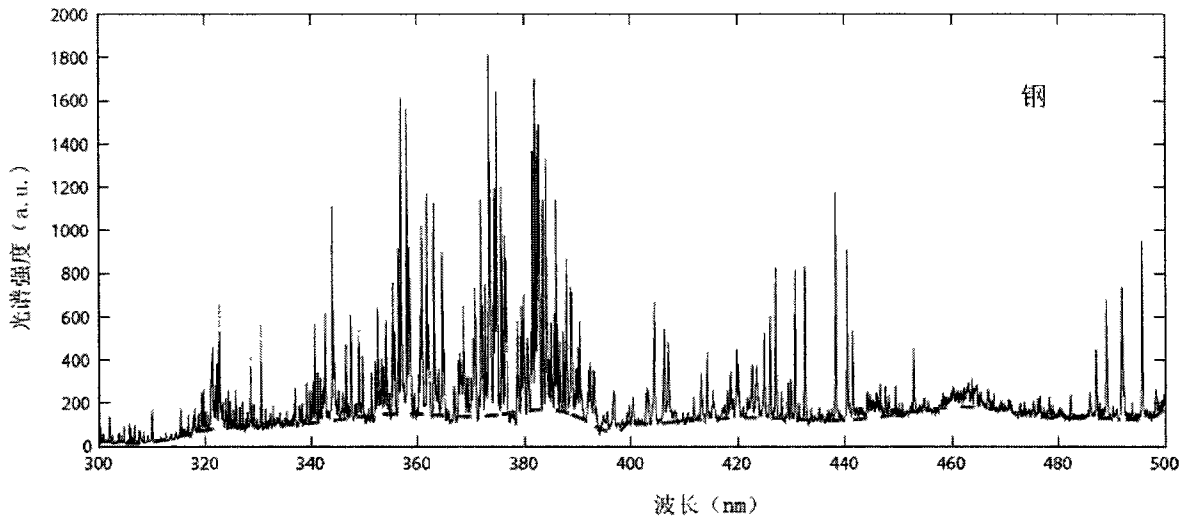


图 4-2