



(12)发明专利申请

(10)申请公布号 CN 109668862 A

(43)申请公布日 2019.04.23

(21)申请号 201710966384.6

(22)申请日 2017.10.17

(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 孙兰香 于海斌 丛智博 曾鹏

(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 21/63(2006.01)

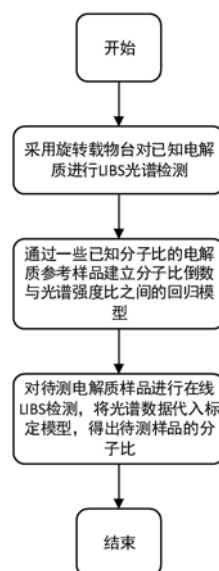
权利要求书1页 说明书6页 附图2页

(54)发明名称

一种基于激光诱导击穿光谱的铝电解质分子比检测方法

(57)摘要

本发明涉及一种基于激光诱导击穿光谱的铝电解质分子比检测方法。该方法在对分析样本破坏量很小的情况下对已知分子比的工业铝电解质样本进行光谱数据采集,根据得到的光谱谱线,建立分子比倒数与电解质内指定元素特征光谱谱线的回归模型,然后对待测样品进行检测,得出LIBS光谱谱线后,根据分析模型推算出电解质分子比。此方法巧妙的利用了铝电解质中分子比与LIBS元素光谱谱线的回归关系,充分利用LIBS光谱技术谱线丰富的优势。相对于目前传统的荧光光谱分析法,此方法具有分析速度快,重复性强,检测精度高,成本低的优点。



1. 一种基于激光诱导击穿光谱的铝电解质分子比检测方法,其特征在于,包括以下步骤:

步骤一:采用激光诱导击穿光谱方法获取被测物体组成元素的光谱数据;

步骤二:通过对已知分子比的电解质参考样品建立分子比倒数与光谱强度比之间的回归模型;

步骤三:将获取的被测物体组成元素的光谱数据代入步骤2所获得的回归模型,计算电解质分子比的倒数,进而获得电解质分子比。

2. 按照权利要求1所述一种基于激光诱导击穿光谱的铝电解质分子比检测方法,其特征在于,所述光谱数据包括元素的特征谱线强度、谱线位置。

3. 按照权利要求1所述一种基于激光诱导击穿光谱的铝电解质分子比检测方法,其特征在于,所述步骤一包括:

通过脉冲激光器发射高功率脉冲激光,利用透镜组会聚激光束使得会聚后的光斑照射到被测物体上,微量被测物体被击穿并产生等离子体,对等离子体发射光进行收集、分光和光电转换,进而得到被测物体组成元素的光谱数据。

4. 按照权利要求1所述一种基于激光诱导击穿光谱的铝电解质分子比检测方法,其特征在于,所述步骤二中的回归模型公式为:

$$\frac{1}{BR} = k_1 \cdot \frac{I_{Al}}{I_{Na}} + k_2 \cdot \frac{I_O}{I_{Na}} + k_3$$

其中,BR为电解质分子比; I_{Na} , I_{Al} , I_O 分别代表电解质中铝、钠、氧元素的特征谱线强度, k_1 、 k_2 、 k_3 为回归系数。

5. 根据权利要求4所述一种基于激光诱导击穿光谱的铝电解质分子比检测方法,其特征在于:所述回归模型的输出变量是电解质分子比的倒数,输入变量是谱线强度比,强度比的分子是铝元素的特征谱线强度,分母是钠元素的特征谱线强度。

6. 按照权利要求4所述一种基于激光诱导击穿光谱的铝电解质分子比检测方法,其特征在于,所述回归模型为线性回归模型或偏最小二乘回归模型。

7. 按照权利要求6所述一种基于激光诱导击穿光谱的铝电解质分子比检测方法,其特征在于,当所述回归模型为偏最小二乘回归模型时,输入变量是归一化的谱线强度,归一化的分子是铝元素的特征谱线强度,分母是钠元素的特征谱线强度。

8. 按照权利要求1所述一种基于激光诱导击穿光谱的铝电解质分子比检测方法,其特征在于,该方法用于固体电解质检测和电解槽中液体电解质的直接在线检测。

一种基于激光诱导击穿光谱的铝电解质分子比检测方法

技术领域

[0001] 本发明属于光谱分析领域,具体的说是一种基于激光诱导击穿光谱的铝电解质分子比检测方法。

背景技术

[0002] 电解铝工业生产中把氟化钠对氟化铝的摩尔数之比称为分子比,分子比是铝电解操作参数中一项重要的技术指标之一。随着生产的发展,为改善铝电解质的物理化学性质,人们往铝电解质中加入各种添加剂,因此电解质的组成变得越来越复杂。分子比的高低不但直接影响生产过程的电流效率,而且还与加工周期,下料制度和环境污染有关,所以对电解质分子比的分析历来都受到铝电解厂的高度重视。

[0003] 由于铝电解行业现场强磁场的特殊性,目前尚无对分子比参数在线检测的方式,只能靠人工取样分析。目前常用的检测技术为荧光光谱分析法,通过全部元素的测量推算出分子比。此方法的缺点是采样制样代表性差,分析速度慢,工序繁琐,成本极高。由于上述劣势,导致一般常规的铝电解质分子比参数分析几天才能检测一次,极大的影响了生产效率。铝电解行业,急需一种精度高,分析速度快,成本低的电解质分子比检测方法。

[0004] 近年来,LIBS技术由于具有无需样片处理,灵敏度高,分析速度极快,可以同时对待多元素进行非接触式测量的优点,成为一种全新的激光发射光谱分析技术,在铝电解行业在线检测上有巨大的应用潜力。但由于此技术是一种元素测量技术,在电解质分子比上目前还没有应用。

发明内容

[0005] 针对现有技术中的上述不足,本发明提出了一种基于激光诱导击穿光谱的铝电解质分子比检测方法,该方法具有分析速度快,重复性强,检测精度高,成本低的优点,能够满足生产需求,并大幅度提高铝电解行业生产效率。

[0006] 本发明为实现上述目的所采用的技术方案是:一种基于激光诱导击穿光谱的铝电解质分子比检测方法,包括以下步骤:

[0007] 步骤一:采用激光诱导击穿光谱方法获取被测物体组成元素的光谱数据;

[0008] 步骤二:通过对已知分子比的电解质参考样品建立分子比倒数与光谱强度比之间的回归模型;

[0009] 步骤三:将获取的被测物体组成元素的光谱数据代入步骤2所获得的回归模型,计算电解质分子比的倒数,进而获得电解质分子比。

[0010] 所述光谱数据包括元素的特征谱线强度、谱线位置。

[0011] 所述步骤一包括:通过脉冲激光器发射高功率脉冲激光,利用透镜组会聚激光束使得会聚后的光斑照射到被测物体上,微量被测物体被击穿并产生等离子体,对等离子体发射光进行收集、分光和光电转换,进而得到被测物体组成元素的光谱数据。

[0012] 所述步骤二中的回归模型公式为:

$$[0013] \quad \frac{1}{BR} = k_1 \cdot \frac{I_{Al}}{I_{Na}} + k_2 \cdot \frac{I_O}{I_{Na}} + k_3$$

[0014] 其中, BR为电解质分子比; I_{Na} , I_{Al} , I_O 分别代表电解质中铝、钠、氧元素的特征谱线强度, k_1 、 k_2 、 k_3 为回归系数。

[0015] 所述回归模型的输出变量是电解质分子比的倒数, 输入变量是谱线强度比, 强度比的分子是钠元素的特征谱线强度。

[0016] 所述回归模型为线性回归模型或偏最小二乘回归模型。

[0017] 当所述回归模型为偏最小二乘回归模型时, 输入变量是归一化的谱线强度, 归一化的分子是钠元素的特征谱线强度。

[0018] 该方法用于固体电解质检测和电解槽中液体电解质的直接在线检测。

[0019] 本发明具有以下有益效果及优点:

[0020] 1. 采用激光诱导击穿光谱技术, 能够进行快速, 准确, 低成本的铝电解质分子比测定。

[0021] 2. 采用以钠元素谱线强度作为归一化的方式, 有效提高了检测的重复性。

[0022] 3. 通过对分子比倒数直接建立回归模型的方式, 有效避免了各个元素浓度计算带来的累积误差, 提高了测量的准确性;

[0023] 4. 采用激光诱导击穿光谱技术既适用于固体电解质的分析, 也适用于液体电解质的直接在线分析。

附图说明

[0024] 图1为本发明采用激光诱导击穿光谱技术进行铝电解质分子比测试的流程示意图;

[0025] 图2为采用激光诱导击穿光谱技术与现有的X射线荧光光谱分析法测定的铝电解质分析结果对比图;

[0026] 图3为激光诱导击穿光谱分析铝电解质的光谱谱线图。

具体实施方式

[0027] 下面结合附图及实施例对本发明做进一步的详细说明。

[0028] 如图1所示, 本发明的技术方案是: 一种基于激光诱导击穿光谱技术(Laser-induced breakdown spectroscopy, 简称LIBS)的铝电解质分子比测试方法, 该方法包括以下步骤:

[0029] 步骤(1): 铝电解质样品制备以及LIBS光谱信号采集: 对铝电解质进行研磨过筛处理后, 使用压片机将粉末状样品压片, 采用激光诱导击穿光谱技术对样品进行检测。在光谱采集过程中, 由于铝电解质压片比较脆弱, 故将待测压片放置在旋转平移台上, 使检测点能够均匀分布在样品表面。通过以上方法, 获取铝电解质的LIBS光谱数据。

[0030] 步骤(2) 标准铝电解槽电解质样品的分子比推导。在铝电解质分子比, 特指其中NaF与 AlF_3 的分子数之比, 即Cryolite Ratio (CR)。在实际生产中, 电解质酸度也常用NaF与 AlF_3 的质量比, 即Bath Ratio (BR) 来表示。CR与BR的换算关系为

$$[0031] \quad CR = \frac{27 + 19 \times 3}{23 + 19} \times BR = 2 \times BR$$

[0032] 目前的分析手段(如荧光光谱分析),只能获取电解质中特定元素Na,Al,O的元素质量比,故分子比需要通过特定算法求出。其求解步骤如下:

[0033] 设在已知电解质样品中,Na,Al,O的3中元素质量分数分别为 C_{Na} , C_{Al} , C_O 。

[0034] 那么 Al_2O_3 ,NaF, AlF_3 ,的分子质量分数为:

$$[0035] \quad C_{Al_2O_3} = C_O \times \frac{27 \times 2 + 16 \times 3}{16 \times 3}$$

$$[0036] \quad C_{NaF} = C_{Na} \times \frac{23 + 19}{23}$$

$$[0037] \quad C_{AlF_3} = \left(C_{Al} - C_{Al_2O_3} \times \frac{27 \times 2}{27 \times 2 + 16 \times 3} \right) \times \frac{27 + 19 \times 3}{27}$$

$$[0038] \quad CR = 2 \times BR = 2 \times \frac{C_{NaF}}{C_{AlF_3}}$$

[0039] 步骤(3)未知电解槽电解质样品的分子比推导。对于采用光谱分析进行分子比计算来说,需要确认的是分析设备光谱谱线与待测样品分子比之间的关系。对于铝电解体系,设电解质分子比为BR,设电解质中Al,Na,O元素的LIBS特征谱线强度分别为 I_{Na} , I_{Al} , I_O 。则有

$$[0040] \quad \frac{1}{BR} = k_1 \cdot \frac{I_{Al}}{I_{Na}} + k_2 \cdot \frac{I_O}{I_{Na}} + k_3$$

[0041] 也就是说,对于LIBS光谱分析铝电解质未知样品的分子比,其分子比的倒数,与铝电解质中Al元素和Na元素特征谱线强度的比值,和O元素和Na元素特征谱线强度的比值,这两个比值成线性回归关系。根据上式, I_{Na} 为输入变量的分母,在建立模型前,光谱强度数据要以Na元素的特征谱线强度进行归一化处理。由此关系,可建立LIBS光谱强度与分子比的标定模型,如线性回归模型或偏最小二乘法回归模型,均可对铝电解质的分子比进行推算和标定。下面分别用两种回归模型进行说明。

[0042] (4)通过PLS法回归标定:根据铝电解质LIBS谱线的特殊性,选取特定光谱谱线段,作为自变量矩阵X,对应的电解质分子比作为因变量Y。对于自变量矩阵X,应以Na元素特征谱线强度作为分母进行标准化处理。针对自变量矩阵X与因变量矩阵Y,通过偏最小二乘法(PLS)进行回归,建立多变量标定模型。

[0043] (5)通过线性回归模型标定:根据铝电解质谱线,选取合适的Al,Na,O元素特征谱线,以Al元素和Na元素的特征谱线强度比,O元素与Na元素的特征谱线强度比两个量为自变量,即以 $\frac{I_{Al}}{I_{Na}}$ 和 $\frac{I_O}{I_{Na}}$ 为自变量。以电解质分子比的倒数为因变量,即 $\frac{1}{BR}$ 为因变量。建立二元一次方程进行线性回归,建立线性标定模型。

[0044] (6)对于分子比未知的待测铝电解质样本,通过激光诱导击穿光谱系统,根据步骤(1),获取LIBS光谱谱线。根据不同的回归模型,把谱线代入步骤(4)中的多变量回归标定模型,或者步骤(5)中的线性回归标定模型方程,即获得待测铝电解质的分子比。

[0045] 实施例1

[0046] 首先选取不同电解槽内的铝电解质样品40种,经过振动磨破碎后,粉末过300目筛,并使用机械压片机制片,压片机压力为30Mpa。40个样片编号后,送分析中心进行标准试样分析,其Na,Al,O,Ca浓度值见下表。

[0047] 表1 40种铝电解质标准试样浓度表格

[0048]

编号	Na	Al	O	Ca	编号	Na	Al	O	Ca
1	26.08	14.19	1.26	2.02	21	25.08	13.6	1.35	2.2
2	26.21	13.56	1.22	2.17	22	25.17	13.28	1.38	2.13
3	26.67	13.5	1.09	2.24	23	25.2	13.3	1.28	2.21
4	24.82	14.29	1.68	2.17	24	25.4	13.37	1.36	2.21
5	25.01	14.25	1.16	2.15	25	25.55	13.4	1.22	2.2
6	25.58	13.58	1.11	2.26	26	25.77	14.01	1.28	2.2
7	25.84	13.22	1.24	2.1	27	25.78	13.47	1.22	2.14
8	26.02	13.62	1.08	2.19	28	26.17	13.8	1.24	2.23
9	26.99	13.76	1.4	1.99	29	24.58	12.75	1.64	1.96
10	27.19	14.35	1.35	1.86	30	26.63	13.43	1.39	1.9
11	27.21	13.85	1.4	1.96	31	26.76	13.93	1.05	1.94
12	27.25	13.82	1.02	1.94	32	27.11	14.19	1.35	1.9
13	27.84	13.83	1.11	1.88	33	27.14	14.09	1.19	1.95
14	28.01	13.95	1.17	1.85	34	27.3	13.19	1.15	1.93
15	28.02	13.73	1.04	1.96	35	27.3	13.61	1.22	1.96
16	28.18	13.67	1.23	1.92	36	27.37	13.56	1.07	1.95
17	28.29	13.72	0.97	1.91	37	27.46	13.38	1.16	1.93
18	28.3	13.75	1.13	1.9	38	27.73	13.64	1.16	1.89
19	24.03	13.04	1.48	2.21	39	24.79	13.22	1.54	2.06
20	24.94	13.11	1.27	2.16	40	25.84	13.65	1.38	2.09

[0049] 分子比需要通过特定算法求出。其求解步骤如下:

[0050] 设在已知电解质样品中,Na,Al,O的3中元素质量分数分别为 C_{Na} , C_{Al} , C_O 。那么 Al_2O_3 ,NaF, AlF_3 的分子质量分数为:

$$[0051] \quad C_{Al_2O_3} = C_O \times \frac{27 \times 2 + 16 \times 3}{16 \times 3}$$

$$[0052] \quad C_{NaF} = C_{Na} \times \frac{23 + 19}{23}$$

$$[0053] \quad C_{AlF_3} = \left(C_{Al} - C_{Al_2O_3} \times \frac{27 \times 2}{27 \times 2 + 16 \times 3} \right) \times \frac{27 + 19 \times 3}{27}$$

$$[0054] \quad CR = 2 \times BR = 2 \times \frac{C_{NaF}}{C_{AlF_3}}$$

[0055] 通过以上计算。40个标准试样的分子比如下表所示。

[0056] 表2 40种铝电解质标准试样分子比表格

[0057]

编号	CR	编号	CR	编号	CR	编号	CR
1	2.40	11	2.60	21	2.44	31	2.46
2	2.52	12	2.52	22	2.52	32	2.51
3	2.55	13	2.60	23	2.49	33	2.50
4	2.35	14	2.60	24	2.52	34	2.69
5	2.27	15	2.62	25	2.49	35	2.62
6	2.44	16	2.69	26	2.41	36	2.60
7	2.57	17	2.63	27	2.50	37	2.67
8	2.46	18	2.66	28	2.48	38	2.64
9	2.60	19	2.48	29	2.65	39	2.53
10	2.49	20	2.51	30	2.63	40	2.51

[0058] 将试样放入LIBS分析系统进行光谱分析。其检测参数为,频率4Hz,脉冲激光能量120mJ,光谱仪分辨率0.05nm。

[0059] 由于铝电解质压片比较脆弱,为保证电解质样片不被高能激光打碎,激光击打位置不能始终在样片的一个点上,故将待测压片放置在旋转平移台上,旋转平台转速为10rpm。可以保证分析样片按照一定路径移动,使检测位置能够均匀分布在样品表面。

[0060] 获取光谱谱线后,根据其分析元素,选取合适的谱线段进行算法回归,其谱线段的选择原则是,谱线清晰、信背比高、干扰较少,范围内应尽量涵盖更多的分析元素特征谱线。

[0061] 将谱线段内光谱数据进行按照z-score标准化方法进行标准化。

[0062] 将标准化后的光谱数据作为自变量矩阵X,对应的电解质分子比作为因变量Y,建立偏最小二乘法回归模型。此处采用MATLAB中的PLS函数进行计算,其主成分数目不应大于6。

[0063] 在已有标定模型的情况下,对于未知样片。采用相同的测试方式获取LIBS光谱谱线。选取同样的光谱谱线段,代入标定模型,即可得到所需的电解质分子比。

[0064] 在已有标定模型,随机选取20种未知的电解质样品,经过压片处理后,先后通过X射线荧光光谱分析法(XRF)和激光诱导击穿光谱分析法(LIBS),所测得的数据如下表所示,数据对比图如图2所示。

[0065] 表3 20种铝电解质LIBS与XRF分子比分析结果对比

[0066]

样片编号	LIBS	XRF	绝对误差
1	2.34	2.36	-0.02
2	2.41	2.40	0.01
3	2.48	2.48	-0.01
4	2.44	2.44	0.00
5	2.48	2.47	0.01
6	2.59	2.55	0.04
7	2.50	2.51	0.00

8	2.48	2.49	-0.01
9	2.58	2.63	-0.06
10	2.52	2.61	-0.09
11	2.46	2.48	-0.03
12	2.49	2.48	0.01
13	2.46	2.44	0.02
14	2.51	2.49	0.02
15	2.51	2.49	0.02
16	2.57	2.56	0.01
17	2.54	2.54	0.00
18	2.62	2.62	0.00
19	2.58	2.56	0.02
20	2.61	2.62	-0.02

[0067] 表3表明,通过激光诱导击穿光谱分析铝电解质样片所得分子比,其分析结果绝对误差小于0.1,且其中90%的数据分析绝对误差小于0.05,准确性远远满足国家标准。且具有分析速度快,重复性强,检测精度高,成本低的优点,说明此方法用来代替X射线荧光光谱分析法是可行的。

[0068] 以上实施例用于理解本发明的方法和核心思想,对于本领域的技术人员来说,在不脱离本发明构思的前提下,进行任何可能的变化或替换,均属于本发明的保护范围。

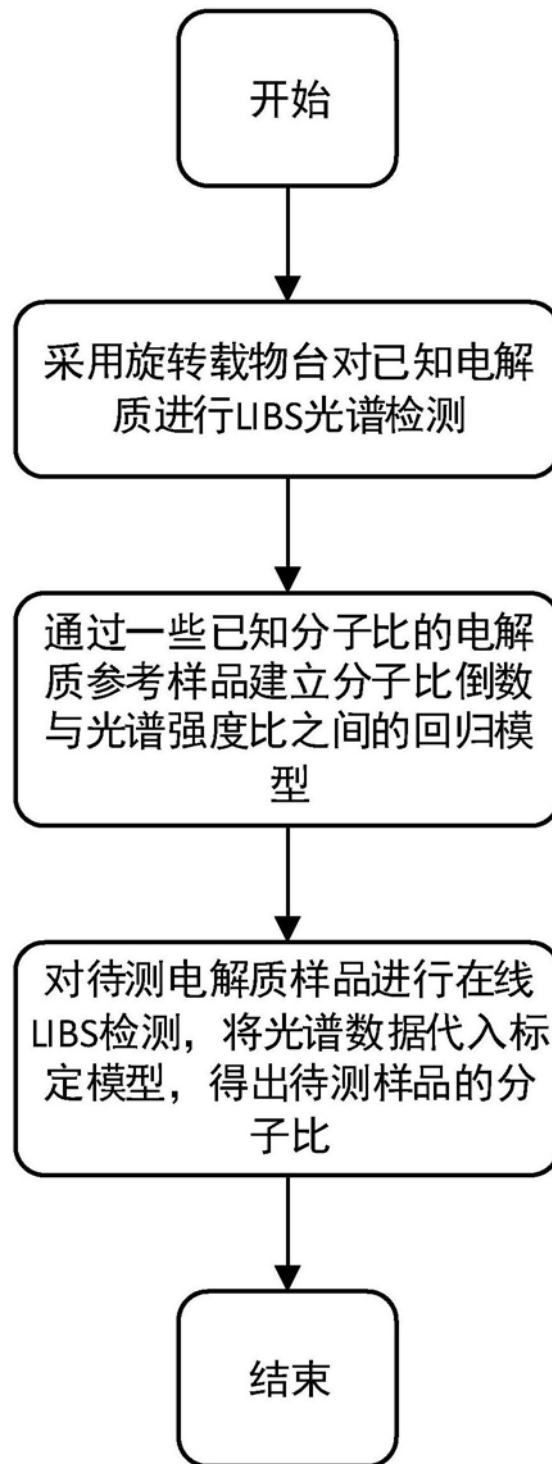


图1

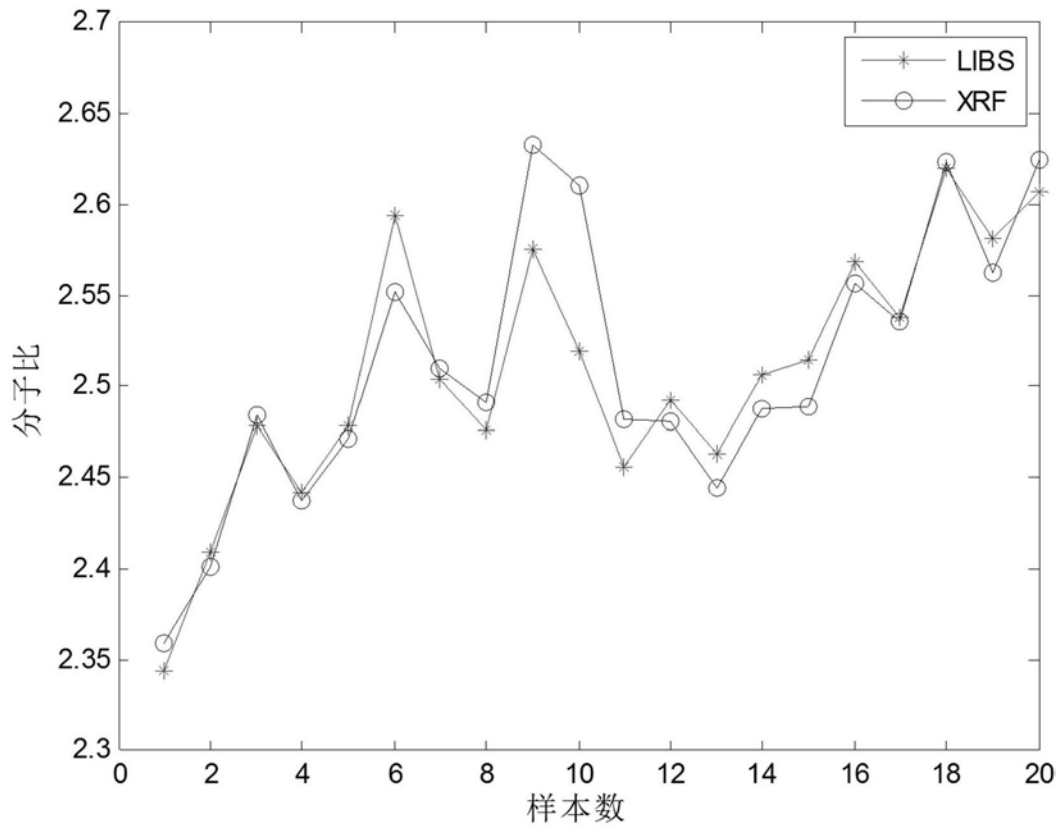


图2

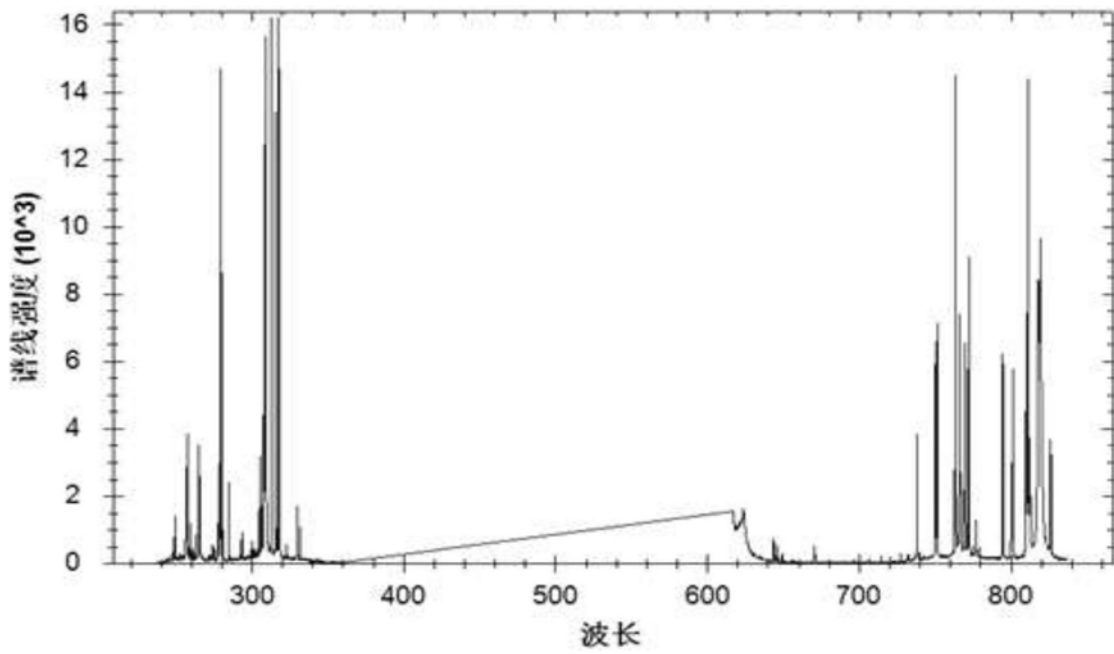


图3