

《激光诱导击穿光谱法》 征求意见稿编制说明

中国科学院光电研究院

2018 年 5 月

《激光诱导击穿光谱法》征求意见稿编制说明

1. 工作概况

1.1 任务来源

《激光诱导击穿光谱法》推荐性国家标准是根据国标委综合[2017]77号文《国家标准委关于下达 2017 年第二批国家标准制修订计划的通知》进行制定的。项目编号：20170961-T-491。项目周期：2017 年 7 月至 2019 年 7 月。本标准归口为全国光电测量标准化技术委员会。

1.2 主要工作过程

《激光诱导击穿光谱法》国家标准的申报单位中国科学院光电院，承担了在国家重大科学仪器设备开发专项中的“激光诱导等离子体光谱分析设备开发和应用”2014YQ120351 项目。2014 年起基于该项目的实际应用，进行了“激光诱导击穿光谱法”标准的预研工作。激光诱导击穿光谱法自 1962 年 Brech 在第十届国际光谱会议上首次提出后，在元素分析方面的理论和应用研究从未间断。特别是近 30 年来，随着高可靠性激光源和高灵敏度光学探测技术的出现，LIBS 技术得到了高速发展，上世纪九十年代中后期逐渐开始出现半定量 LIBS 分析仪器，并正在向小型化，经济型，便携式方向发展。国外，德国杜塞尔多夫大学、德国弗劳恩霍夫激光技术研究所、美国密西西比州立大学、奥地利林兹大学等研究机构多年来一直致力于激光诱导击穿光谱（LIBS）技术在冶金、环境、探矿等领域的应用研究。国内，钢铁研究院、华南理工大学、中国科学院沈阳自动化研究所、中国科学院安徽光学精密机械研究所、长春工业大学和中国科学技术大学等多家研究团体对激光诱导击穿光谱（LIBS）技术理论和应用进行了大量研究。

尽管 LIBS 技术发展很快，到目前为止国内外公开的信息中仅可查询到中华人民共和国出入境检验检疫行业标准 SNT0750-1999《进出口碳钢、低合金钢中铝、砷、铬、钴、铜、磷、锰、钼、镍、硅、锡、钨含量的测定—电感耦合等离子体原子发射光谱（ICP-AES）法》。尚没有其他的激光诱导击穿光谱（LIBS）技术及产品的相关标准。申报单位中国科学院光电研究院认真比对分析了大量的相关标准及资料，形成了标准提案。

2016 年 12 月，TC284 秘书处参加了国家标准化管理委员会组织的标准立项评估答辩，对此标准项目的必要性，可行性，拟解决的主要问题，标准的适用范围，技术的先

进性，创新性，产业化情况，与现行法律、法规、强制性国家标准及相关标准协调配套情况，标准实施主体及实施建议预期的作用和效益等情况进行了介绍。2017 年 7 月 21 日，国家标准化管理委员会正式下达了 2017 年第二批国家标准计划，本标准正式批准制定。

计划下达后，为保质保量完成标准制定工作，秘书处组织征集并成立了专家组。标准承担单位中国科学院光电研究院迅速完善标准编制组，并与光电测量标委会进行充分沟通，根据标准完成周期，制定了详细的国标编制计划。展开了组织起草工作，具体主要工作过程如下：

(1) 中国科学院光电研究院根据前期的资料查询情况、市场详细调研以及实验数据整理，对标准初稿重新整理，2017 年 8 月 30 日召开了编写组的第一次会议，对标准内容进行讨论。中国科学院光电研究院对编写组提出的修改意见进行修改和整理，于 2017 年 9 月形成标准工作组讨论稿第一稿。

(2) 2017 年 9 月 27 日，由中国科学院光电研究院牵头，该标准的各相关单位组成的“激光诱导击穿光谱法工作组（TC487）”在中国科学院光电研究院成立。组成了标准的审核小组，对标准第一稿进行审核。确定了标准编制原则和标准主要技术内容。该标准的工作组讨论稿交由评审组专家成员进行会议讨论，没有出现重大意见分歧，并提出修改意见。编写组针对此次会议提出的修改意见进行修改和整理，并于 2017 年 11 月 10 日形成标准工作组讨论稿第二稿。

(3) 2017 年 11 月 11 日-12 月 6 日，中国科学院光电研究院针对工作组讨论稿第二稿面向本领域相关单位征求修改意见并汇总。对标准技术内容进行了部分修改，2017 年 12 月 8 日形成标准工作组讨论稿第三稿。

(4) 2017 年 12 月 8 日至 9 日，在北京举行全国光电测量标准化技术委员会国家标准编写组和专家组会议以及标委会审议会，会议由全国光电测量标准化技术委员会秘书处主办，中国科学院光电研究院协办，评审组审阅了《激光诱导击穿光谱法》工作组讨论稿第三稿和编制说明，一致认为文稿结构合理，内容基本完整，编制原则符合要求。同时对范围、术语和技术内容等提出了修改意见。

(5) 2018 年 1 月 22 日，在北京举行全国光电测量标准化技术委员会国家标准编写组会议，会议由全国光电测量标准化技术委员会秘书处主办，中国科学院光电研究院和 LIPS 专业技术委员会协办，参会专家审阅了《激光诱导击穿光谱法》20171209 工作组讨论稿，对范围、术语和技术内容形成了相应的修改意见。光电院汇总修改意见，并进

行修改后形成《激光诱导击穿光谱法》征求意见稿第一稿。

(6) 2018年3月26日,在陕西省西安市举行国光电测量标准化技术委员会国家标准编写组会议,会议由全国光电测量标准化技术委员会秘书处主办,中国科学院光电研究院和 LIPS 专业技术委员会协办,参会的编写组成员审阅了《激光诱导击穿光谱法》征求意见稿第一稿,对术语、基本原理、仪器设备、样品、试验步骤和数据处理等章节提出了修改意见,经光电院汇总修改后,形成《激光诱导击穿光谱法》征求意见稿。

1.3 主要参加单位

本标准主要起草单位为中国科学院光电研究院。由于参与起草单位众多,起草单位及承担工作情况见附件。

2. 标准编制原则和确定标准的主要内容

2.1 编制原则

本标准按照GB/T 1.1-2009《标准化工作导则第1部分:标准的结构和编写》和GB/T 20001.4-2015《标准编写规则 第4部分:试验方法标准》给出的规则进行标准编制。

本标准编制过程中,注意保持了与国家标准GB/T 6379《测量方法与结果的准确度》、GB/T 3358《统计学词汇及符号》等标准的一致性。本标准符合国家法律、法规及其相关标准的要求。

本标准参考了如下标准中的技术内容:GB/T 13966-2013《分析仪器术语》、GB/T 14203-2016《火花放电原子发射光谱分析法通则》、中华人民共和国国家计量检定规程JJG 768-2005《发射光谱仪》、中华人民共和国国家标准GB 156-93《标准电压》、中华人民共和国国家标准GB 4208-2008《外壳防护等级(IP代码)》、中华人民共和国国家环境保护标准、HJ 2034—2013《环境噪声与振动控制工程技术导则》。并注意保持了与上述标准的一致性。

2.2 主要内容

本标准规定了采用激光诱导击穿光谱法进行样品中化学元素检测和分析的方法。

本标准适用于固体、液体和气体样品的全部元素分析。

本标准的技术内容主要为:范围、规范性引用文件、术语和定义、原理、试验条件、仪器设备、样品、试验步骤、试验数据处理、质量保证和控制以及试验报告十一部分,资料性附录 A 实验报告格式。

3. 主要试验(或验证)情况分析

承担单位中国科学院光电研究院注意将国家重大科学仪器设备开发专项的研究成

果和实验数据与标准的试验方法、自身设计和生产检验相结合，验证了标准中的相关数据，分析得出的方法具备有效性和实用性。在标准研制过程中，针对标准的主要内容编制，做到有理有据。

承担单位充分调动LIPS专家和产品使用者的积极性，经过大量文献的研读与分析，利用LIPS专家的理论知识和试验结果以及产品使用者的使用经验，反复讨论，确定了激光诱导击穿谱法的理论含义，界定了激光诱导击穿光谱法的适用范围，明确了激光诱导等离子体、局部热力学平衡、基体效应等术语在本标准中的特定物理意义以及重复性、再现性、精密度等测试相关术语与相关标准的一致性。

针对LIPS专家、厂家、使用者等专家的不同特长，形成基本原理、分析方法、试验数据处理、测试条件、样品处理等工作小组，将理论、经验、试验结果综合利用，确定各部分技术内容，再提交大专家组讨论。经过多轮研究与讨论，确定了激光诱导击穿谱法的原理表述与框图；协调确定了实验条件和所用仪器的要求；界定了样品和待分析物质的基体效应和非均匀性，确定了样品制备和与处理的一般方法；明确了必不可少的实验步骤；各位专家对激光诱导击穿光谱法的光谱预处理方法，定性分析、定量分析、半定量分析等数据处理和分析方法，以理（试验）据争，达成共识，均感获益颇多，同时也强有力的保证了本标准的质量水平。

4. 采用国际标准和国外先进标准情况

目前国外相关光电设备的检验检测方法处于保密和封锁状态，公开发表的资料有限并且缺少可借鉴的细节。本标准内容具有完全自主知识产权。

5. 与有关的现行法律、法规和强制性国家标准的关系

与有关的现行法律、法规和强制性标准的关系一致，无抵触。

6. 重大分歧意见和处理经过和依据

标准编制过程中，未出现重大分歧内容。

7. 国家标准作为强制性国家标准或推荐性国家标准的建议

建议本标准为推荐性国家标准。

8. 贯彻国家标准的要求和措施建议

本标准预定用于（但不仅限于）制造商、企业质量管理人员以及政府机构官员的参考文件。本标准界定的方法适用于室内外一般环境，涉及本标准范围内的检测项目，宜按照本标准执行。

9. 废止现行有关标准的建议

本标准为首次发布，没有需要废止的现行有关标准。

10. 其他应予说明的事项

本标准的某些内容可能涉及专利。本标准的发布机构不承担识别这些专利的责任。

附件 1：参考资料清单

参考文献：

- 1) Zhao T, Fan Z, Lian F, et al. Using laser-induced breakdown spectroscopy on vacuum alloys-production process for elements concentration analysis[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017, 137: 64-69.
- 2) 王海舟. 21世纪冶金分析的若干问题[J]. 钢铁, 2000, 35 (1)
- 3) 王文团, 袁伟冬, 邹康, 等. 环境温度对噪声测量仪器性能的影响[J]. 中国环境监测, 2003, 19(6):30-32.
- 4) 段忆翔, 林庆宇, 激光诱导击穿光谱分析技术及其应用[M], 科学出版社, 2016.11, ISBN: 978-7-03-050248-3
- 5) Noll R. Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals and applications[M]. 2011, 85(2):640-69.
- 6) 戴姆特瑞德, 严光耀. 激光光谱学[M]. 科学出版社, 1989.
- 7) Eschlböck-Fuchs S, Haslinger M J, Hinterreiter A, et al. Influence of sample temperature on the expansion dynamics and the optical emission of laser-induced plasma[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, 87: 36-42.
- 8) López-Moreno C, Palanco S, Laserna J J. Quantitative analysis of samples at high temperature with remote laser-induced breakdown spectrometry using a room-temperature calibration plot[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005, 60(7-8): 1034-1039.
- 9) Palanco S, Conesa S, Laserna J J. Analytical control of liquid steel in an induction melting furnace using a remote laser induced plasma spectrometer[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, 19(4): 462-467.
- 10) Fiddler M N, Begashaw I, Mickens M A, et al. Laser Spectroscopy for Atmospheric and Environmental Sensing[J]. Sensors, 2009, 9(12):10447-512.
- 11) Freeman J R, Harilal S S, Diwakar P K, et al. Comparison of optical emission from nanosecond and femtosecond laser produced plasma in atmosphere and vacuum conditions[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2013, 87: 43-50.
- 12) Nakamura S, Wagatsuma K. Emission characteristics of nickel ionic lines excited by reduced-pressure laser-induced plasmas using argon, krypton, nitrogen, and air as the plasma gas[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(12): 1303-1310.
- 13) Henry C A, Diwakar P K, Hahn D W. Investigation of helium addition for laser-induced plasma spectroscopy of pure gas phase systems: Analyte interactions and signal enhancement[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(12): 1390-1398.
- 14) Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, second edition, DAVID A. CREMERS, LEON J. RADZIEMSKI, A Safety Considerations in LIBS, P333

- 15) 陈荣家, 褚仁远, 李萌昌, 等. 脉冲 YAG 激光对人眼损伤阈值的研究及动物与人视网膜损伤的病理对照观察[J]. 中国激光, 1985(10):41-43.
- 16) 鲁翠萍, 刘文清, 赵南京等. 土壤重金属铬元素的激光诱导击穿光谱定量分析研究[J], 物理学报, 2011, 60(4):045206-1-045206-5. (内标法参考)
- 17) 陈达, 赵超, 黄志轩等. 一种基于激光诱导击穿光谱的奶粉重金属检测新方法[J], 纳米技术与精密工程, 2017, 15(4):293-299. (标准曲线法即外标法参考)
- 18) 李占锋, 王芮雯, 邓琥等. 黄连、附片和茯苓内铜元素激光诱导击穿光谱分析[J], 发光学报, 2016, 37(1):100-105. (内标法参考)
- 19) 陈添兵, 姚明印, 刘木华等. 基于多元定标法的脐橙Pb元素激光诱导击穿光谱定量分析[J], 物理学报, 2014, 63(10):104213-1 - 104213-6.
- 20) 陈兴龙, 董凤忠, 王琦等. 自由定标激光诱导击穿光谱技术在炉渣成分定量分析中的应用[J], 光谱仪学与光谱分析, 2011, 31(12):3289-3293. (免定标法参考)
- 21) 张大成, 马新文, 朱小龙等. 用激光诱导击穿光谱技术比较土豆和百合中的微量元素[J], 光谱仪学与光谱分析, 2009, 29(5):1189-1192. (定性分析方法及半定量分析参考)
- 22) 余克强, 何勇, 刘飞. 基于激光诱导击穿光谱的土壤类型判别分析[J], 农业工程学报, 2015, 31(12):1-7. (定性分析中聚类分析、判别分析的参考)
- 23) 周炳琨, 高以智等. 激光原理[M]. 国防工业出版社, 2011.
- 24) 彭雪峰, 魏凯华, 刘艳萍, 等. 高分辨率 Czerny-Turner 光谱仪光学系统设计[J]. 光子学报, 2014, 43(10):1022003-1022003.
- 25) 唐玉国, 宋楠, 巴音贺希格, 等. 中阶梯光栅光谱仪的光学设计[D]. 2010.
- 26) Noll R. Terms and notations for laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2006, 385(2):214-218


样品的制备和预处理参考标准内容:

- 1) GB/T 14203-2016 火花放电原子发射光谱分析法通则; (固体样品制备参考标准)
- 2) GB/T19597-1996 冶金产品分析方法 X射线荧光光谱法通则; (固体样品制备参考标准)
- 3) JY/T 016-1996波长色散型X射线荧光光谱仪方法通则. (固体和液体样品制备参考标准)

附件2：部分技术内容相关资料

已发表的文章和授权的专利

Spectrochimica Acta Part B 137 (2017) 64–69




ELSEVIER

Contents lists available at ScienceDirect

Spectrochimica Acta Part B


journal homepage: www.elsevier.com/locate/sab



Using laser-induced breakdown spectroscopy on vacuum alloys-production process for elements concentration analysis[☆]

Tianzhuo Zhao^{a,b,c,*}, Zhongwei Fan^{a,b,c,*}, Fuqiang Lian^{a,c}, Yang Liu^{a,c}, Weiran Lin^{a,c}, Zeqiang Mo^{a,c}, Shuzhen Nie^{a,c}, Pu Wang^{a,c}, Hong Xiao^{a,c}, Xin Li^{a,b}, Qixiu Zhong^{a,b}, Hongbo Zhang^{a,c,d}

^a The Academy of Opto-electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China
^b University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
^c National Engineering Research Center for DIPSSL, Beijing 100094, China
^d Zhongkeguang Applied Laser Technology Institute Company, Ltd., Tianjin 300304, China



ARTICLE INFO

Article history:
Received 24 January 2017
Received in revised form 17 September 2017
Accepted 24 September 2017
Available online 27 September 2017

Keywords:
LIBS instrument design
Liquid steel analysis
On-line process monitoring
Vacuum alloys production
Laser-induced breakdown spectroscopy

ABSTRACT

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) utilizing an echelle spectrograph-ICCD system is employed for on-line analysis of elements concentration in a vacuum induction melting workshop. Active temperature stabilization of echelle spectrometer is implemented specially for industrial environment applications. The measurement precision is further improved by monitoring laser parameters, such as pulse energy, spatial and temporal profiles, in real time, and post-selecting laser pulses with specific pulse energies. Experimental results show that major components of nickel-based alloys are stable, and can be well detected. By using internal standard method, calibration curves for chromium and aluminum are obtained for quantitative determination, with determination coefficient (relative standard deviation) to be 0.9559 (<2.2%) and 0.9723 (<2.8%), respectively.

© 2017 Published by Elsevier B.V.

1. Introduction

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), also known as laser-induced plasma spectroscopy (LIPS), offers unique capabilities for on-line composition determination, due to its versatility, minimal sample preparation and simplicity. Although there have been a lot of discussions over the last few years dealing with the LIBS technique and its applications as an analytical method [1–4], considerable research is still continuing in order to further develop its capabilities of industrial applications. Fast measurement and remote sensing are important advantages of LIBS [5]. Because of these advantages, LIBS combined with three existing analyzing methods (at-line, on-line, and in-line) [6] can be widely used for concentration analysis in production process of alloy industry. At-line analyses employ an analytical system being installed close to the process, on-line analyses are mainly referred to as automated measurements directly coupled to a process, and in-line analyses are designed to measure the material in situ in the process. On-line analysis of elements such as carbon, phosphorus, sulfur, nickel, and chromium has been reported in recent years. The on-line

monitoring in steel melts of 100 kg is realized in melting shop at IEHK of Germany, and the estimated detection limits for phosphorus, sulfur, and carbon are below 21 µg/g for direct analysis of liquid steel [7]. The VAI-CON Chem system is used to argon oxygen decarburization (AOD) converter, for ~1600 °C and ~1.7 bar argon atmosphere molten metal analyzing [8]. Silicon and carbon content measurement is also on-line realized by the LIBS in ~1350 °C melting ferroalloy [9,10]. Nowadays, on-line analysis using LIBS still faces many challenges, mainly including not enough precision, repeatability, and environmental adaption. In some strict opinion, on-line using LIBS for industrial components monitor still not well realized for the reasons of precision and repeatability [6].

Echelle spectrometer and intensified charge-coupled device (ICCD) are always used in laboratory. To get low limit of detection (LOD) and high signal to noise ratio (SNR), we choose the technical route of on-line analysis using echelle spectrometer to split plasma emission light, and ICCD to gather spectrum. It is known that ambient temperature has obvious influences on ICCD. If environmental temperature changes by 3 °C, ICCD will lose relative efficiency correction precision. Another problem is that if ambient temperature changes too much, wavelength precision of the echelle spectrometer will fall down. We tried to solve these environmental problems by implementing industrial-structure design. Here, we will make a further discussion about background and instrument requirements for on-line monitoring of vacuum production process of alloys. The remaining part of this paper is laid out as follows:

[☆] Selected paper from the 9th International Conference on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Chamonix-Mont-Blanc, France, September 12 – September 16 2016.
^{*} Corresponding authors at: The Academy of Opto-electronics, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China.
E-mail addresses: zhaotianzhuo@aoe.ac.cn (T. Zhao), fanzhongwei@aoe.ac.cn (Z. Fan).

<https://doi.org/10.1016/j.sab.2017.09.014>
0584-8547/© 2017 Published by Elsevier B.V.

证书号第 1634779 号



发明专利证书

发明名称：一种用于激光诱导检测的光学系统

发明人：赵天卓;余锦;樊仲维;刘洋;张雪;黄科;麻云凤

专利号：ZL 2012 1 0308764.8

专利申请日：2012 年 08 月 28 日

专利权人：中国科学院光电研究院;北京国科世纪激光技术有限公司

授权公告日：2015 年 04 月 15 日

本发明经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发本证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。

本专利的专利权期限为二十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年 08 月 28 日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。



局长
申长雨

申长雨



第 1 页 (共 1 页)

F2140198-214

证书号第1911802号



发明专利证书

发明名称：激光光谱诱导成分检测系统

发明人：赵天卓；余锦；樊仲维；刘洋；张雪；黄科；麻云凤；聂树真
李晗

专利号：ZL 2011 1 0360773.7

专利申请日：2011年11月15日

专利权人：中国科学院光电研究院；北京国科世纪激光技术有限公司

授权公告日：2016年01月06日

本发明经过本局依照中华人民共和国专利法进行审查，决定授予专利权，颁发本证书并在专利登记簿上予以登记。专利权自授权公告之日起生效。

本专利的专利权期限为二十年，自申请日起算。专利权人应当依照专利法及其实施细则规定缴纳年费。本专利的年费应当在每年11月15日前缴纳。未按照规定缴纳年费的，专利权自应当缴纳年费期满之日起终止。

专利证书记载专利权登记时的法律状况。专利权的转移、质押、无效、终止、恢复和专利权人的姓名或名称、国籍、地址变更等事项记载在专利登记簿上。



局长
申长雨

申长雨



第1页(共1页)



应用现场的设备照片

