

# 中华人民共和国国家标准

GB/T XXXXX—XXXX

## 激光诱导击穿光谱法

Laser Induced Breakdown Spectroscopy

(征求意见稿)

(本稿完成日期：2018.04.17)

XXXX - XX - XX 发布

XXXX - XX - XX 实施

中华人民共和国国家质量监督检验检疫总局  
中国国家标准化管理委员会 发布

## 目 次

前言 .....	II
1 范围 .....	1
2 规范性引用文件 .....	1
3 术语和定义 .....	1
4 基本原理 .....	6
5 试验条件 .....	6
6 仪器设备 .....	6
6.1 系统组成 .....	6
6.2 激光光源系统 .....	7
6.3 激光聚焦系统 .....	7
6.4 等离子体辐射收集系统 .....	7
6.5 光谱仪 .....	7
6.6 控制电路及软件数据处理系统 .....	8
7 样品 .....	8
7.1 样品和待分析物质 .....	8
7.2 基体效应 .....	8
7.3 样品和待分析物质的非均匀性 .....	8
7.4 样品的制备和预处理 .....	8
8 试验步骤 .....	9
8.1 系统准备 .....	9
8.2 光谱采集 .....	9
9 试验数据处理 .....	9
9.1 概述 .....	9
9.2 光谱预处理方法 .....	9
9.3 定性分析方法 .....	10
9.4 定量分析方法 .....	10
9.5 半定量分析方法 .....	11
10 检测报告 .....	11
附录 A (资料性附录) .....	12

## 前 言

本标准按照GB/T 1.1-2009给出的规则起草。

请注意本文件的某些内容可能涉及专利。本文件的发布机构不承担识别这些专利的责任。

本标准由中国科学院提出。

本标准由全国光电测量标准化技术委员会（SAC/TC 487）归口。

本标准起草单位：中国科学院光电研究院、……

本标准主要起草人：……

本标准为首次起草。

# 激光诱导击穿光谱法

## 1 范围

本标准规定了采用激光诱导击穿光谱法进行化学元素检测和分析的方法。适用于固态、液态和气态等被测物质。

## 2 规范性引用文件

下列文件对于本文件的应用是必不可少的。凡是注日期的引用文件，仅注日期的版本适用于本文件。凡是不注日期的引用文件，其最新版本（包括所有的修改单）适用于本文件。

GB/T 3358（所有部分） 统计学词汇及符号

GB/T 6379（所有部分） 测量方法与结果的准确度（正确度与精密度）

## 3 术语和定义

GB/T 6379、GB/T 3358界定的以及下列术语和定义适用于本文件。为了便于使用，以下重复列出了GB/T 6379、GB/T 3358中的一些术语和定义。

### 3.1

**激光诱导击穿光谱法** laser-induced breakdown spectroscopy; LIBS

通过激光烧蚀待分析物质形成等离子体，其中处于激发态的原子或离子向低能级或基态跃迁，同时向外发射特定能量的光子，形成特征光谱，进而获得待测物质的化学成分或其它特性。

### 3.2

**激光诱导等离子体** laser-induced plasma

激光烧蚀产生的等离子体，一般含有电子、原子、分子、正负离子和微纳颗粒。

### 3.3

**标准样品** standard sample

成分和性能为国家授予的权威性标准化机构所确认的一种参考物质，也称为标准物质。

### 3.4

**校准** calibration

在规定条件下为确定测量仪器或测量系统的示值与被测量相对应的已知值之间关系的一组操作，也可以称为定标。

注1：可以用校准的结果评定测量仪器、测量系统的示值误差，或给任意标尺上的标记赋值。

注2：校准也可以确定其他计量学特性。

注3：有时把校准的结果表示为校正因子或取校准曲线形式的一系列校正因子。

[GB/T 13966-2013, 已修改]

### 3.5

#### 校准曲线 calibration curve

在规定条件下，表示被测元素浓度量值与仪器实测光谱强度值之间的关系曲线，也可以称为定标曲线。

### 3.6

#### 定性分析 qualitative analysis

根据LIBS光谱中是否包含某元素的特征谱线，来判断待测物中是否含有该元素的分析方法。也可以指利用光谱特征进行物质分类的分析方法。

[GB/T 13966-2013, 已修改]

### 3.7

#### 定量分析 quantitative analysis

根据待测物质中包含元素的谱线强度等谱线信息与待测元素的含量或物质特性的对应关系，来确定该元素的含量或物质特性的分析方法。

### 3.8

#### 气氛环境 ambient environment

待测物所处的气氛环境条件。如气体种类、压力和温度等。

### 3.9

#### 光谱分辨率 spectral resolution

两条谱线能分开的程度就叫光谱分辨率，一般用光谱带宽表示，见式（1）：

$$\lambda / \Delta\lambda \text{ 或 } \bar{\nu} / \Delta\bar{\nu} \dots\dots\dots (1)$$

式中：

$\lambda$  —— 辐射波长；

$\Delta\lambda$  —— 光谱波长带宽；

$\bar{\nu}$  —— 辐射频率；

$\Delta\bar{\nu}$  —— 光谱频率带宽。

[GB/T 13966-2013, 已修改]

### 3.10

#### 重复性 repeatability

用相同的方法，相同的试样，在相同的条件下测得的一系列结果之间的一致程度。通常用相对标准偏差表示。相同的条件指同一操作者、同一仪器、同一实验室和短暂的时间间隔。重复性表征仪器随机误差的大小，不包括漂移和回差等。

[GB/T 13966-2013]

## 3.11

**再现性 reproducibility**

在相同的试样，在不同的条件下测得的单个结果之间的一致程度。常用的有测量的再现性和方法的再现性。对测量的再现性，不同的条件指不同操作者、不同仪器、不同实验室、不同或相同的时间，对于方法的再现性则方法应保持相同。

[GB/T 13966-2013]

## 3.12

**稳定性 stability**

保持所有测量条件不变，在规定时间内（一般推荐2小时）仪器示值保持在允许范围内的能力。

## 3.13

**精密度 precision**

在规定条件下，独立测试结果间的一致程度。

注4：精密度仅仅依赖于随机误差的分布而与真值或规定值无关。

注5：精密度的量值用测试结果的标准差来表示，精密度越低，标准差越大。

注6：“独立测试结果”指的是对相同或相似的测试对象所得的结果不受以前任何结果的影响。精密度的定量的测度严格依赖于规定的条件，重复性和再现性条件为其中两种极端情况。

[GB/T 6379.1-2004]

## 3.14

**灵敏度 sensitivity**

仪器的输出量与输入量之比。常用符号S表示。为输出量对输入量的导数，见式（2）：

$$S = \frac{dR}{dQ} \dots\dots\dots (2)$$

式中：

$R$  ——输出量；

$Q$  ——输入量。

[GB/T 13966-2013, 已修改]

## 3.15

**检出限 limit of detection; LOD**

在给定的分析方法中，以合理的精密度可检出待测物中的最小净信号所对应的含量。

## 3.16

**定量限 limit of quantitation; LOQ**

在可接受的正确度和精密度条件下，目标分析物在待测物质中可以定量检测的最低含量。

## 3.17

**谱线宽度** spectral line width

光谱谱线在一定的频率范围内有一定的强度分布，强度最大值二分之一处的波长区间  $\Delta\lambda$  即为谱线宽度。又称谱线半高全宽（Full Width at Half Maximum, FWHM）。

## 3.18

**谱线强度** spectral line intensity

一定时间内光谱信号光电转化后得到的数值，取决于单位立体角内谱线的辐射功率和系统的收光效率，是光谱定量分析的依据。

## 3.19

**局部热力学平衡** local thermodynamic equilibrium

如果激光烧蚀等离子体中离子温度、电子温度、激发温度以及辐射温度都相等，整个体系处于平衡的状态，则称为热力学平衡的状态。仅辐射温度不相等时，称为局部热力学平衡。

## 3.20

**自吸** self-absorption

激光等离子体产生发射光信号在透过等离子体时，被同一种元素的下能级粒子所吸收，造成光谱线强度的降低现象称为谱线的自吸。

## 3.21

**自蚀** self-reversal

当等离子体存在较低温度的外围区域，此时该元素原来较强的谱线中央强度大为减弱，以致一条谱线的谱峰产生了凹陷。又称自返。

## 3.22

**内标元素** internal standard element

用内标法作光谱定量分析时，标样和试样中具有含量、用作与被测定元素进行比较的元素。内标元素可以是试样中原有的，也可以是外加的。

## 3.23

**内标线** internal standard line

内标元素的某一条或几条谱线。

## 3.24

**基体效应** matrix effect

待测物质中的一个或多个主要组成元素，称为基体。基体元素含量或存在状态的变化对被测元素的蒸发、激发、电离、等离子体膨胀等过程产生影响，从而使分析线的强度及相关性发生变化。

## 3.25

**基线 baseline**

主要由韧致辐射、电子-离子复合辐射、暗电流和杂散光等导致的连续背景。

## 3.26

**标准化 standardization**

对给定仪器待测元素的分析谱线辐射光强度调整到建立原始校准曲线时强度的过程。

[GB/T 14203-2016]

## 3.27

**标准化样品 standardization sample**

用于进行标准化修正的均匀样品。标准化样品至少要覆盖每个元素的校准曲线的高、低含量段。标准化样品数量要尽可能少，以减少标准化时间。

[GB/T 14203-2016]

## 3.28

**整体标准化 global standardization**

通过测量标准化样品的元素强度，对同一基体多个分析程序的原始校准曲线的全范围进行修正的方法。

[GB/T 14203-2016]

## 3.29

**控制样品 control sample**

与分析样品组织结构类似、化学成分相近且有准确赋值的均匀样品，可以用于类型标准化修正。

[GB/T 14203-2016]

## 3.30

**类型标准化 type standardization**

通过测量控制样品的元素辐射光强度，对原始校准曲线的有限区域范围进行修正的方法。

[GB/T 14203-2016]

## 3.31

**积分时间 integration time**

光信号探测时感光器件进行光电转换及数值积分的时间段。也称作曝光时间或曝光门宽。

## 3.32

**延迟时间 delay time**

以激光脉冲上升沿时刻为起点，相对该点开始光电探测的时间间隔。

## 3.33

**波长校准 wavelength calibration**

针对特定包含分光 and 光电转换器件的光谱探测系统,将光电转化器件每个像元与光谱波长进行一一对应的过程。通常采用标准光源或标准样品,对发射光谱进行描述,参照原子光谱数据库、标准光源或标准样品元素特征谱线对光谱仪的波长进行校准。

## 3.34

**探测效率校准 detection efficiency calibration**

建立光学系统探测信号原始强度与最终探测系统输出数字量化值之间关系的过程。通常采用标定光源如氙卤素灯进行探测效率校准。

## 4 基本原理

激光器发射激光烧蚀待分析物质产生等离子体,等离子体中的原子、分子或离子中的电子激发到激发态,由上能级跃迁到下能级时辐射特征光。分光系统将特征光色散后,利用探测器采集光谱信号,依据元素的特征谱线进行定性分析,根据元素的特征谱线强度进行定量分析。原理见图1。

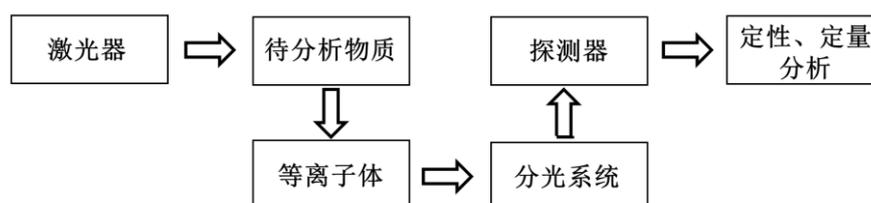


图1 原理框图

## 5 试验条件

测试环境会在不同程度上对测试结果产生影响。在进行定性或定量分析时,需要注明环境的温度、湿度、压力、气氛等具体参数及变化范围。

仪器设备宜避免振动、强气流及酸、碱等腐蚀、电磁场较强的机器设备环境。

为使仪器设备工作稳定并减轻干扰,应有良好的接地措施。

激光安全防护应符合GB 7247.1-2012 激光产品的安全 第1部分:设备分类、要求。

## 6 仪器设备

## 6.1 系统组成

由激光光源系统、激光聚焦系统、等离子体辐射收集系统、光谱仪、控制电路及软件数据处理系统构成,见图2。

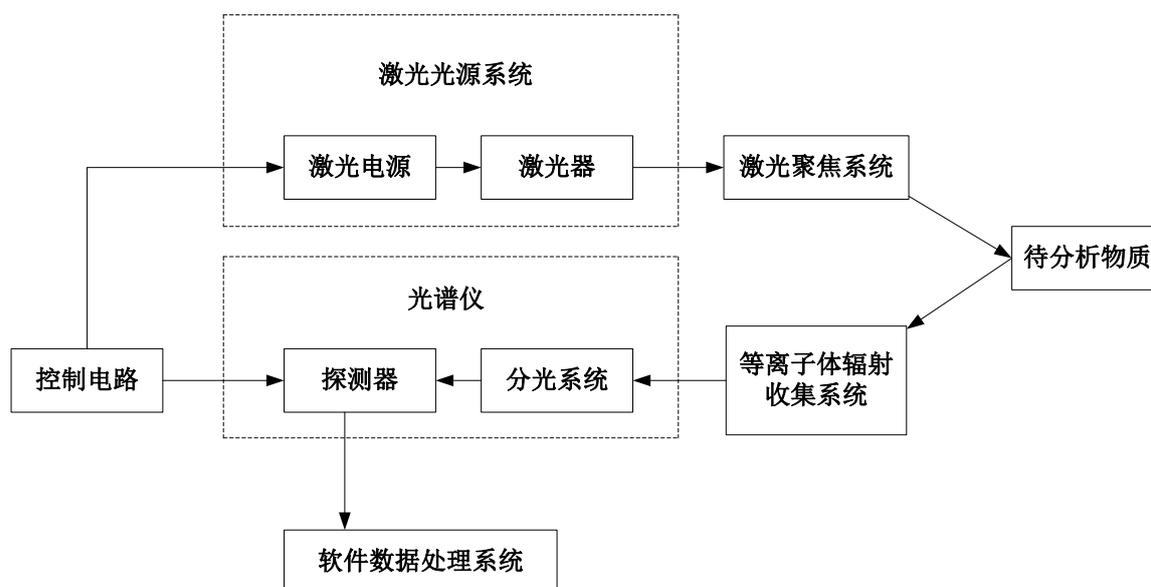


图2 激光诱导击穿光谱系统组成

## 6.2 激光光源系统

激光光源系统通常包括激光电源和激光器。激光电源驱动激光器，激光器利用受激辐射原理输出激光。典型的LIBS系统中使用脉冲式输出的固体激光器，脉冲宽度一般为纳秒量级，能够在极短时间内将样品表面微量元素剥离并激发出等离子体。

## 6.3 激光聚焦系统

为激发出等离子体，到达样品处的激光功率密度需要超过一定阈值，因此激光器发出的激光束通常需要由激光聚焦系统会聚于样品表面。激光聚焦系统主要由光学元件构成，分为透射式和反射式两种。

## 6.4 等离子体辐射收集系统

激发出的等离子态辐射光，经聚焦光学系统收集后进入光谱仪。通常选用宽波长范围收集等离子体辐射，并且可能需要加入滤光片阻挡激光的反射能量。收集光路通常需要借助望远镜收集光能量，近距离探测可用光纤直接接收。

## 6.5 光谱仪

光谱仪通常包括分光系统和探测器。光谱仪分为单色仪（扫描）和多色仪（非扫描）两种，LIBS采集通常选用多色仪类型，该类型可以允许同时采集较大的波长范围。

### 6.5.1 分光系统

分光系统用于将受激发样品发出的光进行色散，光谱仪的分光系统广泛采用 M 型、切尔尼-特纳（Czerny-Turner）型、中阶梯光栅方案和罗兰（Rowland）圆方案。

### 6.5.2 探测器

探测器用于将分光系统投射到探测面上的入射光信号转化为电信号。光谱仪常用的探测器有光电倍增管（Photo-Multiplier Tube, PMT）、电荷耦合器件（Charge Coupled Device, CCD）、电荷注入探测

器 (Charge Injection Device, CID)、电子倍增电荷耦合器件 (Electron-Multiplying Charge Coupled Device, EMCCD)、及CMOS (Complementary Metal Oxide Semiconductor) 图像传感器等。

## 6.6 控制电路及软件数据处理系统

### 6.6.1 控制电路

控制电路用来实现自动控制功能, 同时控制激光器触发和光谱仪探测器工作, 对延迟时间、门宽、积分时间等参数进行合理设定。

### 6.6.2 软件数据处理系统

软件数据处理系统用来实现数据的处理分析。数据处理软件实现连续背景去除、峰面积积分、重叠光谱的曲线拟合等光谱分析功能, 实现对物质成分的定性或定量分析。

## 7 样品

### 7.1 样品和待分析物质

样品可以通过制备或从待分析物质中取样获取, 通过标准样品来建立定标曲线, 从而对待分析物质样品进行定性或定量分析。

### 7.2 基体效应

样品和待分析物质中成分占比较大的物质为基体。在给定的实验条件下, 不同基体里的元素或分子所呈现出的不同光谱响应体现了基体效应。基体匹配样品是指与待分析物质基体相同的样品。通过理想基体匹配样品建立起来的定标曲线进行定量或定性分析不受基体效应影响。

### 7.3 样品和待分析物质的非均匀性

如果样品物理、化学特性的非均匀尺度大于或可比于激光在样品表面光斑尺度, 分析结果会因非均匀性而产生误差。为获取非均匀样品中待分析物质的平均含量, 激光烧蚀需在足够大于样品非均匀尺度的空间进行。可以通过逐点扫描微区分析的方法来呈现非均匀待分析物质的成分含量空间分布。

### 7.4 样品的制备和预处理

制备或预处理的目的是改进样品均匀度、减轻基体效应以及提高分析灵敏度, 但需避免样品沾污或对其进行氧化、碳化、腐蚀等改变化学性质的处理。针对不同物相的物质, 可以用但不限于以下方法:

固体样品:

- a) 清洗;
- b) 按合适尺寸切取;
- c) 表面平整加工;
- d) 加工去除样品表面物质;
- e) 多脉冲单点持续烧蚀;
- f) 粉末样品可以通过研磨, 筛选, 压饼, 衬底表面粘附等方法制备。

流体样品:

- a) 喷雾;
- b) 液流;
- c) 衬底吸附;

- d) 衬底表面薄膜;
  - e) 衬底表面烘干、沉淀。
- 气体（包括气溶胶）样品：
- a) 滤纸吸附;
  - b) 气流引入激光聚焦空间;
  - c) 陷阱俘获、稳定和富集气载颗粒样品。

## 8 试验步骤

### 8.1 系统准备

#### 8.1.1 开机预热

仪器通电，开机运行软件，确认设备运转正常。

仪器预热，以确保激光器输出的脉冲能量、光谱仪的分析性能以及电路控制系统的稳定。

#### 8.1.2 参数设置

设置合适的系统参数（如激光能量、延迟时间、积分时间等），以获得最佳的测量效果。应定期进行光谱仪的波长校准以保证光谱仪采集数据的准确度。

#### 8.1.3 谱线强度校准

应定期进行谱线强度校准。一般采用标准样品，对样品的发射光谱进行描述，根据元素特征谱线的强度变化对仪器进行强度校准。

### 8.2 光谱采集

运行仪器发射激光脉冲，样品元素激发产生发射光谱后即可采集光谱数据。每个样品可采集一组或多组平行光谱信息，再进行后续的数据处理。

## 9 试验数据处理

### 9.1 概述

本标准中的数据分析方法指建立光谱数据与样品测量指标之间的数学关系的一整套方法。主要包括光谱预处理方法、定性分析方法、定量分析方法和半定量分析方法。

### 9.2 光谱预处理方法

#### 9.2.1 基线（背景）校正

当基线强度对分析线的发光强度造成影响时，可将其扣除，计算分析线的净发光强度。

#### 9.2.2 滤噪

光谱信号中包含的噪声信号对定性定量分析造成了影响，可经过滤噪进行处理。常用的滤噪方法主要有多次测量取平均光谱或者累积光谱、数据平滑、以及均值滤波、卡尔曼滤波、维纳滤波和小波变换等数字滤波方法。

### 9.2.3 寻峰

在对待测元素进行分析前需要确定谱峰位置。常用的寻峰方法有导数法、曲线拟合法、协方差法和小波变换法等。

### 9.2.4 重叠峰分离

可以通过校正方法降低谱峰重叠对定性和定量分析的影响。当干扰谱线的元素种类已知时,可采用该已知元素的无干扰谱线与干扰线之间的比例关系进行校正。当干扰元素未知时,可采用光谱分离方法进行校正,常采用洛伦兹(Lorentz)或沃伊特(Voigt)线型拟合、去卷积或小波变换等方法对重叠的多个谱峰进行分解,还原分析线谱峰的真实强度。

### 9.2.5 自吸校正

自吸效应导致谱线强度降低、展宽增大,严重时产生自蚀,影响定性和定量分析。一般通过自吸物理模型和数学算法来进行校正。

### 9.2.6 中心化

中心化是将样品光谱减去光谱集的平均光谱。经过中心化后的光谱矩阵(样品数与波长点数的乘积)的列平均值为零。在建立光谱定量或定性模型前,可采用中心化方法来增加不同样品光谱之间的差异。

### 9.2.7 归一化

归一化指把光谱强度除以某一物理量,常用的方法是光谱面积归一化,即把待测元素的特征谱线强度除以某一段波长范围内的光谱面积。类似的,还有其他物理量也可以用来做归一化的分母,例如等离子体图像亮度和等离子体爆炸声波强度等。

### 9.2.8 光谱标准化

把光谱强度折合到理想的标准等离子体状态下的强度的方法。这种方法通过对等离子体参数(包括温度、电子密度和元素总粒子数密度)波动的补偿,以减少谱线强度的波动,从而降低测量的不确定度。

## 9.3 定性分析方法

根据光谱信息识别出测量样品中所含元素种类,以及在此基础上对样品种类进行判别分析。常用的方法是根据样品的光谱,以原子光谱数据库的元素特征波长为参考标准来进行元素有无的定性分析,或者采用聚类分析、判别分析等统计学方法确定样品类型或型号。

## 9.4 定量分析方法

本标准中的定量分析方法指建立光谱数据与样品测量指标之间的定量数学关系的一整套方法。按照是否需要标准样品可以分为定标法和免定标法。

### 9.4.1 定标法

利用LIBS设备获得待测元素含量已知且具有一定梯度的一系列标准样品的光谱,据此建立元素含量与光谱之间的数学关系即定标模型。把待分析物质测得的特征谱线强度带入定标模型可得到待测元素含量的预测值。

定标法主要包括为单变量定标法和多变量定标法。

单变量定标法选取待测元素的一条特征谱线建立元素含量与该条特征谱线强度之间的数学关系。

多变量定标法选取多条谱线建立元素含量与谱线强度之间的数学关系。多变量定标方法有可能造成过拟合，一般采用交叉验证的方法尽量避免过拟合。

选取内标元素的某条特征谱线作为内标谱线，把待测元素的特征谱线强度除以内标谱线的强度，并建立此比值与待测元素浓度之间数学关系的方法称为内标法。内标元素既可以是样品中本身就含有的某种元素，也可以是人为加入的内标物质所含有的某种元素，两者都需要尽可能保证内标元素在一系列标准样品和待测样品中的含量基本一致。内标方法作为较为特殊的一种定标方法，本质上属于归一化和单变量定标法的结合。

#### 9.4.2 免定标法

免定标法无需准备标准样品。直接测得待分析物质LIBS光谱，根据等离子体辐射理论，利用特征谱线的跃迁概率、能级、简并度等原子参数和等离子体温度直接计算待测样品的元素含量。免定标法一般需要考虑化学计量烧蚀、局部热平衡条件、自吸收效应、谱线互干扰等多种因素对测量的影响，而且需要对整个光谱收集系统做辐射强度效率标定。理想的免定标法需满足以下假设：

- a) 化学计量烧蚀；
- b) 等离子体处于局部热平衡状态；
- c) 等离子体是光学薄等离子体。

通常情况下，对于宏量元素的计算可以利用该方法，对于微量和痕量元素不推荐利用该方法。当激光等离子体不能完全满足以上假设条件时，有一些改进的方法。

#### 9.5 半定量分析方法

半定量分析介于定性与定量分析之间，本标准所述的半定量分析方法指根据光谱信息确定样品中所含元素的大致范围。

### 10 检测报告

检测报告格式参见附录A，至少应包括以下信息：

- a) 样品特性；
- b) 测试条件；
- c) 原始光谱采集参数；
- d) 光谱预处理方法；
- e) 成分分析方法。

附录 A  
(资料性附录)  
检测报告格式

## 检测报告

检测日期		检测地点	
检测人员			
报告撰写人		复核人	
<b>检测条件</b>			
环境温度		环境湿度	
<b>检测目标</b>			
简述检测目标：			
<b>样 品</b>			
样品接收日期			
样品特性	标准参考物质 <input type="checkbox"/> / 实验室标准样品 <input type="checkbox"/>  性状： <input type="checkbox"/> 固态 <input type="checkbox"/> 液态 <input type="checkbox"/> 粉末压片 <input type="checkbox"/> 其他 _____ 样品种类、数量、含量、来源等：		
	待测样品： 性状： <input type="checkbox"/> 固态 <input type="checkbox"/> 液态 <input type="checkbox"/> 粉末 <input type="checkbox"/> 其他 _____ 待测样品种类、数量、含量、来源等：		
样品预处理			
<b>检测系统与光谱采集</b>			
激发光源	型号： 激发光源主要参数（激光波长、脉冲宽度，脉冲能量等）：		
光学系统	简述光学系统特点，可附光学系统示意图		
光谱探测系统	型号： 分光系统主要参数；探测器主要参数		

控制和数据处理系统	
LIBS 原始光谱采集参数、采集方式及采集数量等	
<b>检测数据处理及分析方法</b>	
光谱预处理	预处理步骤及方法： 基线（背景）校正 <input type="checkbox"/> ，方法： 滤噪 <input type="checkbox"/> ，方法： 寻峰 <input type="checkbox"/> ，方法： 重叠峰分离 <input type="checkbox"/> ，方法： 自吸校正 <input type="checkbox"/> ，方法： 中心化 <input type="checkbox"/> ，方法： 归一化 <input type="checkbox"/> ，方法： 光谱标准化 <input type="checkbox"/> ，方法： 其他 <input type="checkbox"/> ，方法：
分析方法	定性分析 <input type="checkbox"/> ，方法： 定量分析 <input type="checkbox"/> 定标法 <input type="checkbox"/> ，方法： 免定标法 <input type="checkbox"/> 半定量分析 <input type="checkbox"/> ，方法：
<b>检测结果</b>	
详细列出检测结果	
存在的问题及分析	