ФУНКЦИИ РАСПРЕДЕЛЕНИЯ СИГНАЛОВ В СПЕКТРОСКОПИИ ЛАЗЕРНО-ИНДУЦИРОВАННОЙ ПЛАЗМЫ

А.В. Рогачевская, *аспирант, мл. науч. сотр.*
Институт общей физики им. А.М. Прохорова Российской академии наук (Россия, г. Москва)

DOI:10.24412/2500-1000-2025-10-2-97-101

Аннотация. *Проведено исследование статистик сигналов спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП). Показано, что в отличие от излучения плазмы, функции распределения сигналов СЛИП не соответствуют нормальному распределению, что значительно влияет на расчет предела обнаружения. Чувствительность анализа может быть оценена неверно, если не учитывать форму распределения сигналов.*

Ключевые слова: *спектроскопия лазерно-индуцированной плазмы, функция распределения сигнала, предел обнаружения, не гауссовское распределение.*

Элементный анализ представляет большой интерес в современных отраслях промышленности, и быстрый анализ спектроскопией лазерно-индуцированной плазмы (СЛИП) является востребованным методом в промышленности [1-4], медицине [5], сельском хозяйстве и экологии [6-8]. Непрерывный анализ требует постоянного сбора данных, однако флуктуации энергии лазерного импульса каждого измерения сильно влияют на аналитический результат. Поэтому в измерениях СЛИП, как правило, флуктуации компенсируют путем нормализации аналитической линии [9] по интенсивности линии основного компонента или фоновому излучению плазмы.

Принято считать, что излучение спектральных линий атомов и ионов соответствует распределению Гаусса, и предел обнаружения оценивается из условия нормального распределения. Однако, исследования СЛИП демонстрируют ненормальное распределение для интенсивности атомных линий и стробированной плазмы, а также ударных и акустических волн [10]. При этом в литературе нет обсуждения конкретного влияния ненормального распределения сигнала СЛИП на расчеты предела обнаружения, что может значительно отразиться на результатах анализа. В этой статье представлено изучение влияния статистики сигналов на результаты анализа спектроскопией лазерно-индуцированной плазмы.

Изучение статистики сигналов СЛИП проводилось на экспериментальной установке (рис. 1) с импульсным 1064 нм ИАГ-лазером [11]. Лазерное излучение фокусировалось на поверхности образца, индуцируя плазму, излучение которой направлялось на спектрометр. Моторизированный столик использовался для перемещения образца в горизонтальной плоскости. Дополнительные КМОП-камеры использовались для захвата интегрированных по времени и спектру изображений плазмы и контроля повторяемости энергии лазерного импульса по изображению лазерного луча. Для оценки чувствительности СЛИП по пределам обнаружения (ПО) были выбраны образцы низколегированной стали, на которых были измерены интенсивности линий кремния и железа: Si I 288.16 нм (аналит) и Fe I 281.33 нм (матрица) в спектральном диапазоне 280-290 нм. Фоновый сигнал определяли как непрерывное излучение плазмы с той же спектральной шириной, что и линия аналита на полуширине, но смещенной в сторону спектральной области, свободной от линий. Также были получены интегрированные по времени изображения плазмы, которые использовались для нормализации спектральных линий.

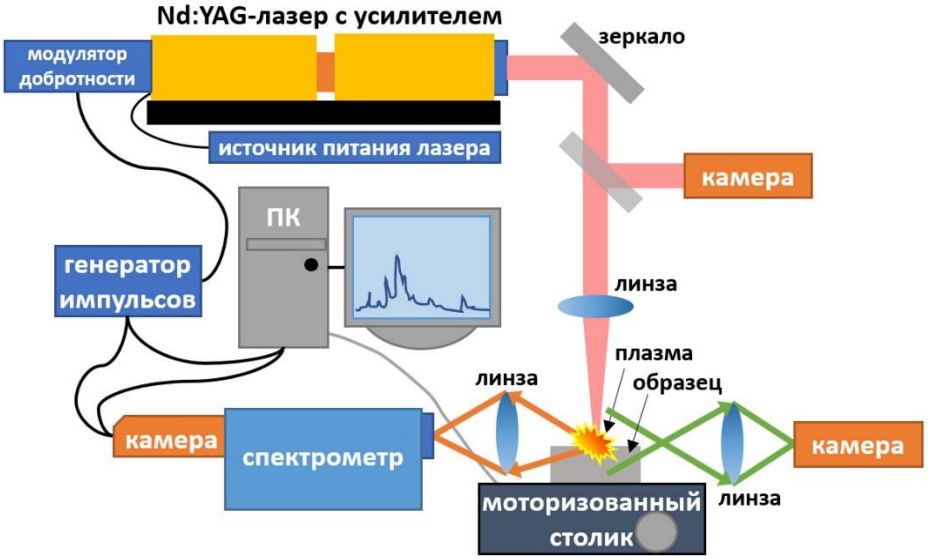

Рис. 1. Экспериментальная установка спектроскопии лазерно-индуцированной плазмы

Для каждого образца было отобрано 20x20 точек измерения с расстоянием 300 мкм между ними для предотвращения их взаимного влияния. В каждую точку было сделано 10 последовательных импульсов, из которых первые пять использовались для очистки поверхности образца, а остальные для измерений, так для каждого образца было обработано по 1000 спектров.

Сигнал энергии лазера был довольно стабильным во время измерений (относительное стандартное отклонение 1,2%), стабильность изображения плазмы была в 6 раз хуже (7%), а сигналы Si I 288.16 нм, Fe I 281.33 нм и фонового излучения плазмы были распределены случайным образом с вариациями около 20%. Все сигналы не были распределены нормально, за исключением сигнала визуализации плазмы. Распределение энергии лазера было смещено в сторону больших значений (функция распределения Вейбулла), а распределение других сигналов СЛИП (Si I 288.16 нм, Fe I 281.33 нм и фоновое излучение плазмы) смещено в сторону меньших значений (функция распределения Фреше). Согласно результатам теста Андерсона-Дарлинга [12], единственным сигналом, соответствующим нормальному распределению, был сигнал визуализации плазмы, а остальные сигналы были значительно смещены относительно распределения Гаусса (p-значение <0,05). Сходство функций распределения сигналов СЛИП говорит об их корреляции, что подтвердилось кросскорреляционным анализом Si I 288.16 нм, Fe I 281.33 нм и фона (ρ=0,8 и 0,9, соответственно).

Применение нормализации может сделать распределение аналитического сигнала Гауссовым из-за схожести распределения сигналов СЛИП. Однако, нормализации не оказала существенного влияния на функцию распределения аналита, но привела к получению «более нормально распределенных» сигналов. Так же усреднение может повлиять на характер распределения сигнала, ведь отношение сигнал/шум увеличивается пропорционально квадратному корню из числа усредняемых измерений. Усреднение сигнала по 5, 20 и 100 спектров в свою очередь изменило функции распределения сигналов. Во-первых, медианное значение увеличивается с увеличением числа усредненных спектров из-за увеличения отношения сигнал/шум. Например, медиана сигнала Si I 288.16 нм увеличивается почти на 20% при усреднении 100 спектров. Во-вторых, усреднение спектров преобразовывало профиль функции распределения ближе к гауссову. Функции распределения нормализованных сигналов, усредненных из 20 спектров, прошли тест Андерсона-Дарлинга.

Чтобы количественно оценить влияние негауссовых функций распределения и усреднения спектров на производительность анализа LIBS, мы строим калибровочные кривые для аналитического сигнала кремния до и после нормировки по линии железа и сигналу фона. Линейность калибровочной кривой для сигнала Si I 288,16 нм/ Fe I 281,33 нм значитель-

но улучшилась (R^2=0,922) относительно исходной (R^2=0,693). Линейность усредненных сигналов была схожей. Пределы обнаружения (ПО) определялись для каждой калибровочной кривой по «критериям 3σ» в соответствии с рекомендациями ИЮПАК [13] по формуле ПО = 3σ/s, где σ представляет собой стандартное отклонение фонового сигнала для образца с наименьшим содержанием аналита, а s обозначает чувствительность, которая соответствует наклону калибровочной кривой.

Точное измерение пределов обнаружения включает построение графиков распределения для холостых (не содержащий аналита) и для сигнальных данных, а также рассмотрение вероятностей ложноположительных и ложноотрицательных решений [14]. В этой статье мы сосредоточились на том, как ненормальное распределение сигнала повлияет на оценку ПО. Поскольку усреднение спектров приближает аналитический сигнал к распределению Гаусса, то будет интересно построить гистограммы холостого и аналитического сигнала, чтобы оценить ПО для усредненных спектров. Сигналы (без нормализации и с нормализацией) для холостого образца и аналита для самой низкой концентрации (0,014% масс. кремния) показаны на рисунке 2. В случае однократных измерений для Si I 288,16 нм и нормализованных сигналов функции распределения холостого образца и аналита перекрываются, поэтому требование 5% доверительного интервала не выполняется [14]. С увеличением числа усреднений функция распределения сигнала аналита приближается к нормальной, а ее полуширина уменьшается, следовательно, функции распределения сигналов холостого раствора и аналита становились менее перекрывающимися с увеличением числа усреднений спектров. Согласно рисунку 2 (а, в, д), 5% доверительный интервал был достигнут для 100 усредненных спектров, т.е. предел обнаружения кремния можно оценить как близкий к значению 0,014 % масс. Были определены новые положения геометрических центров (рис. 2 б, г, е), и их значения были преобразованы в концентрацию кремния с использованием соответствующих калибровочных кривых. Тщательный замер ПО в соответствии с построением гистограммы дал систематически более низкие значения (до 3 раз) по сравнению с ПО, определенными из калибровочных кривых. Это можно объяснить тем, что при анализе распределения Фреше с помощью функции Гаусса ширина полосы пропускания функции Гаусса будет больше для несимметричного распределения, поэтому величина σ будет больше своего истинного значения из-за неправильного выбора функции подгонки.

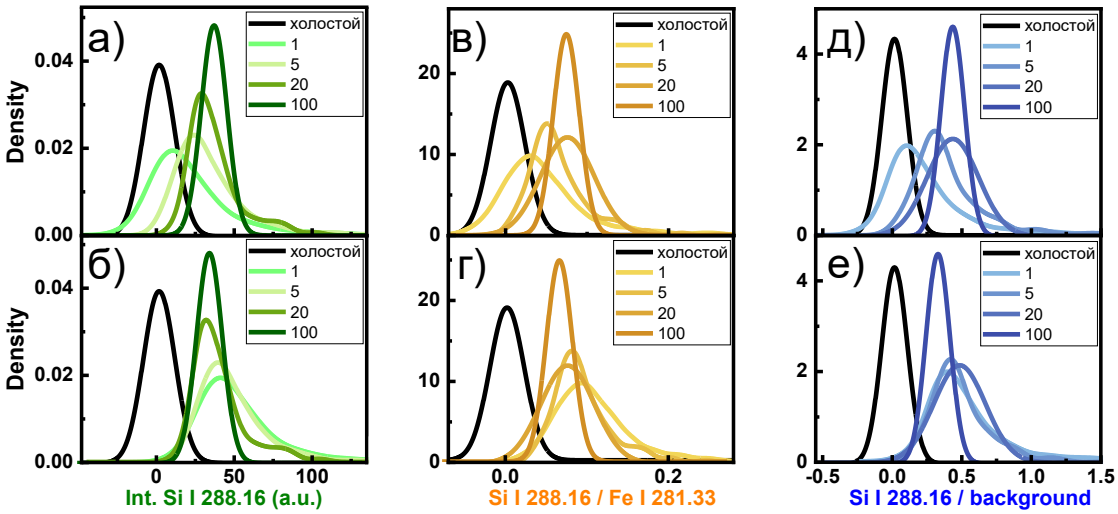

Рис. 2. Измеренные пределы обнаружения для негауссовых распределенных сигналов СЛИП с различным усреднением спектров (а, в, д): холостой сигнал (черный цвет) и сигналы одиночного и усредненных спектров для Si I 288.16 нм и Si I 288.16 нм, нормированного на железо и фон (зеленый, оранжевый и синий цвета). Те же распределения сигналов, смещенные для выполнения определения пределов обнаружения (б, г, е).

Детальное исследование энергии лазерного импульса и сигналов лазерно-индуцированной пробойной спектроскопии показало, что энергия лазерного импульса не следовала распределению Гаусса и была смещена в сторону больших значений. Построение гистограмм и подгонка их с помощью соответствующих функций дали более надежные результаты для определения пределов обнаружения. Излучение плазмы следовало нормальному распределению, в то время как сигналы СЛИП (интенсивность атомных линий, фоновое излучение плазмы) были распределены функцией Фреше. Процедура нормализации существенно не изменила профиль функции распределения, усреднение спектров сделало их более приближенными к функции распределения Гаусса, поэтому разница между ПО, определенным с помощью «калибровочных кривых» и «построения гистограммы», становилась меньше по мере роста числа усредняемых спектров. Процедура усреднения спектров улучшила расчетный предел обнаружения как для подходов «калибровочная кривая», так и для «построения гистограммы», но в разной степени: в 3 и 12 раз соответственно.

Библиографический список

1. Noll R., Fricke-Begemann C., Connemann S., Meinhardt C., Sturm V. LIBS Analyses for Industrial Applications – an Overview of Developments from 2014 to 2018. J. Anal. At. Spectrom. 2018. DOI: 10.1039/C8JA00076J.

2. Legnaioli S., Campanella B., Poggialini F., Pagnotta S., Harith M.A., Abdel-Salam Z.A., Palleschi V. Industrial Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: A Review. Anal. Methods. – 2020. – № 12. – P. 1014-1029. – DOI: 10.1039/C9AY02728A.

3. Lednev V.N., Sdvizhenskii P.A., Grishin M.Y., Stavertiy A.Y., Tretyakov R.S., Asyutin R.D., Pershin S.M. Laser Welding Spot Diagnostics by Laser-Induced Breakdown Spectrometry // Phys. Wave Phenom. – 2021. – № 29. – P. 221-228. – DOI: 10.3103/S1541308X21030092.

4. Chen L., Deng H., Xiong Z., Guo J., Liu Q., Li G., Shang L. Investigation of Shielding Effects on Picosecond Laser-Induced Copper Plasma Characteristics under Different Focusing Distances. Photonics. – 2021. – № 8.

5. Gaudiuso R., Melikechi N., Abdel-Salam Z.A., Harith M.A., Palleschi V., Motto-Ros V., Busser B. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Human and Animal Health: A Review. Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. – 2019. – № 152. – P. 123-148. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.sab.2018.11.006.

6. Lednev V.N., Sdvizhenskii P.A., Grishin M.Y., Nikitin E.A., Gudkov S.V., Pershin S.M. Improving Calibration Strategy for LIBS Heavy Metals Analysis in Agriculture Applications. In Proceedings of the Photonics; Multidisciplinary Digital Publishing Institute. – 2021. – Vol. 8. – P. 563.

7. Zhang Y., Zhang T., Li H. Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in Environmental Monitoring. Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. – 2021. – № 181: 106218. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.sab.2021.106218.

8. Zorov N.B., Popov A.M., Zaytsev S.M., Labutin T.A. Qualitative and Quantitative Analysis of Environmental Samples by Laser-Induced Breakdown Spectrometry. Russ. Chem. Rev. – 2015. – № 84: 1021.

9. Guezenoc J., Gallet-Budynek A., Bousquet B. Critical Review and Advices on Spectral-Based Normalization Methods for LIBS Quantitative Analysis. Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. – 2019. – № 160: 105688. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.sab.2019.105688.

10. Buday J., Prochazka D., Záděra A., Kaňa V., Pořízka P., Kaiser J. Correlation of Characteristic Signals of Laser-Induced Plasmas. Spectrochim. Acta Part B At. Spectrosc. – 2022. – № 194: 106476. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.sab.2022.106476.

11. Lednev V.N., Sdvizhenskii P.A., Grishin M.Y., Gudkov S.V., Dorohov A.S., Bunkin A.F., Pershin S.M., Dorokhov A.S., Bunkin A.F., Pershin S.M. Improving the LIBS Analysis of Heavy Metals in Heterogeneous Agricultural Samples Utilizing Large Laser Spotting. J. Anal. At. Spectrom. – 2022. – № 37. – P. 2563-2572. – DOI: 10.1039/D2JA00234E.

12. Anderson T.W., Darling D.A. Asymptotic Theory of Certain “Goodness of Fit” Criteria Based on Stochastic Processes. Ann. Math. Stat. – 1952. – № 23. – P. 193-212.

13. Currie, L.A. Nomenclature in Evaluation of Analytical Methods Including Detection and Quantification Capabilities (IUPAC Recommendations 1995). Pure Appl. Chem. – 1995. – № 67. – P. 1699-1723.

14. Olivieri, A.C. Practical Guidelines for Reporting Results in Single- and Multi-Component Analytical Calibration: A Tutorial. Anal. Chim. Acta. – 2015. – № 868. – P. 10-22. – DOI: https://doi.org/10.1016/j.aca.2015.01.017.

SIGNAL DISTRIBUTION FUNCTION IN LASER-INDUCED BREAKDOWN SPECTROSCOPY

A.V. Rogachevskaya, *Postgraduate Student, Junior Researcher*
Prokhorov General Physics Institute of the Russian Academy of Sciences
(Russia, Moscow)

Abstract. *A study on laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) signal statistics was conducted. It was shown that the LIBS signal distribution function does not conform to a normal distribution, unlike radiation generation, which is significantly affect the determination of detection limits. The sensitivity of the analysis can be incorrectly assessed if the signal distribution shape is not taken into account.*

Keywords: *laser induced breakdown spectroscopy, signal distribution function, limits of detection, non-Gaussian distribution.*