

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2018 年 10 月 11 日 (11.10.2018)



(10) 国际公布号
WO 2018/184262 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01N 21/63 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2017/081641
- (22) 国际申请日: 2017 年 4 月 24 日 (24.04.2017)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
2017102173102 2017年4月5日 (05.04.2017) CN
- (71) 申请人: 华中科技大学(HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) [CN/CN]; 中国湖北省武汉洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。
- (72) 发明人: 李祥友(LI, Xiangyou); 中国湖北省武汉洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 沈萌(SHEN, Meng); 中国湖北省武汉洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 郝中骥(HAO, Zhongqi); 中国湖北省武汉洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 杨新艳(YANG, Xinyan);

中国湖北省武汉洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 李嘉铭(LI, Jiaming); 中国湖北省武汉洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 曾晓雁(ZENG, Xiaoyan); 中国湖北省武汉洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。 陆永枫(LU, Yongfeng); 中国湖北省武汉洪山区珞喻路 1037 号, Hubei 430074 (CN)。

(74) 代理人: 华中科技大学专利中心 (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY PATENT AGENCY CENTER); 中国湖北省武汉洪山区珞喻路 1037 号华中科技大学东一楼340, Hubei 430074 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT,

(54) Title: DYNAMIC CALIBRATION METHOD FOR ECHELLE SPECTROMETER FOR LASER INDUCED BREAKDOWN SPECTRUM COLLECTION

(54) 发明名称: 用于激光诱导击穿光谱采集的阶梯光谱仪动态校正方法

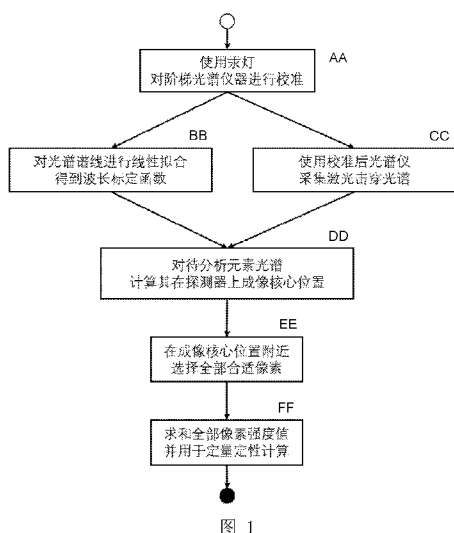


图 1

- AA Use a mercury lamp to calibrate an echelle spectrometer
BB Perform linear fitting on spectral lines of a spectrum to obtain a wavelength calibration function
CC Use the calibrated spectrometer to collect a laser breakdown spectrum
DD For a spectrum of an element to be analyzed, calculate the core of an imaging position thereof on a detector
EE Select all suitable pixels around the core of the imaging position
FF Sum intensity values of all pixels and apply same to quantitative and qualitative analysis

(57) Abstract: A dynamic calibration method for an echelle spectrometer for laser induced breakdown spectrum collection, relating to the field of material component detection techniques, specifically comprising the following steps: S1: using an echelle spectrometer to collect a standard light source; S2: using a wavelength calibration function to obtain pixel coordinates (x, y) corresponding to a spectral wavelength λ ; S3: performing dynamic searching and filtering around the pixel coordinates (x, y) to obtain a set D of pixel locations, adjusting all original intensity values in the set D to obtain $F(I_{x,y})$; S4: summing the adjusted intensity values $F(I_{x,y})$ to obtain a calibrated intensity value, thereby completing the dynamic calibration for the result of the echelle spectrometer. Said method overcomes the deficiency of an existing echelle spectrometer that performs calibration only before use and thus cannot solve the problem of spectral line drift during use, improves the absolute intensity of the wavelength, effectively decreases the detection limit of quantitative analysis, and meanwhile improves the precision of quantitative analysis for an element to be analyzed.

QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SM, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国 (除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:
— 包括国际检索报告 (条约第21条(3))。

(57) 摘要: 一种用于激光诱导击穿光谱采集的阶梯光谱仪动态校正方法, 属于材料成份检测技术领域, 具体包括以下步骤: S1. 使用阶梯光谱仪采集标准光源; S2. 结合波长标定函数得到光谱波长 $\hat{\omega}$ 所对应的像素坐标 $(\hat{x}, \hat{y})$; S3. 在像素坐标 $(\hat{x}, \hat{y})$ 附近进行动态搜索和筛选得到像素位置的集合D, 将集合D内的所有原始强度值进行调整得到 $F(I_{x,y})$; S4. 将调整后的强度值 $F(I_{x,y})$ 进行求和计算得到校准之后的强度值, 从而完成对阶梯光谱仪结果的动态校正。本方法克服了现有阶梯光谱仪仅在使用前校准而无法解决使用过程中的谱线漂移的不足, 提高了该波长的绝对强度, 有效的降低了定量分析的探测极限, 同时提高了待分析元素的定量分析精准度。

用于激光诱导击穿光谱采集的阶梯光谱仪动态校正方法

【技术领域】

本发明属于材料成份检测技术领域，更具体地，涉及一种用于激光诱导击穿光谱采集的阶梯光谱仪动态校正方法，其能够克服现有阶梯光谱仪仅在使用前校准而无法解决使用过程中的谱线漂移所带来的不足，提高 LIBS 定量分析的检测极限和分析精度。

【背景技术】

激光诱导击穿光谱（Laser Induced Breakdown Spectroscopy，LIBS）检测技术是一种通过分析激光轰击样品后产生的等离子光谱确定物质成份的技术。激光探针成分分析具有速度快、实验条件简单、可远程、可在线分析等一系列优点，因此，在钢铁和特种合金检测、煤质检测、环境监测等诸多领域，呈现出蓬勃发展的趋势。阶梯型光谱由于其具有体积较小、光谱分析范围广、分辨率高等技术特点，在激光诱导击穿光谱仪分析领域中被普遍采用。因此作为一种基础仪器，其校正方法的可靠性对 LIBS 检测技术的灵敏度和精准度都有着至关重要的影响。

现有的阶梯光谱仪校正方法为使用标准光源（如汞灯）在测量前完成校准，之后获得的测量数据即全部以此为标准。然而由于激光诱导等离子体光源在时间上和空间上的不稳定的特性，测量过程中往往出现光谱的漂移，进而影响了光谱强度和波长精度，并最终影响物质成分分析的灵敏度和精准度。

由于存在上述缺陷和不足，本领域亟需做出进一步的完善和改进，设计一种用于激光诱导击穿光谱采集的阶梯光谱仪的校正方法，使其能够克服现有阶梯光谱仪仅在使用前校准而无法解决使用过程中的谱线漂移所带来的不足。

【发明内容】

针对现有技术的以上缺陷或改进需求，本发明提供了一种用于激光诱导击穿光谱采集的阶梯光谱仪动态校正方法，该方法对待测元素的分析光谱的光谱在光谱仪探测器上进行动态搜索，选择出了有效像素，克服了现有阶梯光谱仪仅在使用前校准而无法解决使用过程中的谱线漂移的不足，提高了该波长的绝对强度，有效的降低了定量分析的探测极限，于此同时，对波长位置准确度的改善有利于提高 LIBS 定量分析的检测极限和分析精度。

为实现上述目的，按照本发明提供了一种用于激光诱导击穿光谱采集的阶梯光谱仪动态校正方法，其特征在于，具体包括以下步骤：

S1. 使用阶梯光谱仪采集标准光源，得到标准光源的光谱图，根据光谱图得到不同级次的光谱波长；

S2. 根据步骤 S1 中得到的不同级次的光谱波长，结合与此光谱波长相对应的标定函数 $f(x, y)$ ，计算得到某一分析元素的光谱波长 λ 所对应的在阶梯光谱仪上的像素坐标 (x, y) ，

其中， x 和 y 表示该分析元素在阶梯光谱仪上的原始像素水平方向和竖直方向坐标， $\hat{x}$ 和 $\hat{y}$ 则表示某一分析元素的光谱波长 λ 在阶梯光谱仪上对应的像素水平方向和竖直方向坐标；

S3. 再次使用阶梯光谱仪，对待测样品中上述分析元素所对应的激光诱导等离子体光谱进行采集，然后结合步骤 S2 中所得到的像素坐标 $(\hat{x}, \hat{y})$ ，在该像素坐标 $(\hat{x}, \hat{y})$ 附近进行动态搜索和筛选，得到全部像素位置坐标的集合 D ，此外，将该集合 D 内与上述分析元素所对应的所有原始强度值进行调整，相应获得调整之后的数值且将其采用调整函数 $F(I_{x,y})$ 予以表示，

其中， $I_{x,y}$ 表示像素坐标 (x, y) 处所对应的光谱谱线强度值；集合 D 中像素坐标 (x, y) 中 x 和 y 的取值下限分别为 m 和 n ，取值上限分别为 m' 和 n' ；

S4. 将步骤 S3 中得到的调整后的强度值 $F(I_{x,y})$ 按照下列计算式进行，以此计算得到波长值为 w 的光谱谱线动态校准之后的强度值： $\hat{I}_w = \sum_{x,y=m,n}^{m',n'} F(I_{x,y})$ ，该值即为待测样品中上述分析元素的光谱谱线强度值，从而完成对阶梯光谱仪结果的动态校正，

其中， $I_{x,y}$ 为阶梯光谱仪像素位置 (x,y) 处光谱谱线强度值，函数 F 为调整函数， $\hat{I}_w$ 为校准之后的波长值为 w 的光谱谱线强度值，函数 $\sum$ 为求和函数。

进一步优选地，步骤 S3 中的像素位置坐标集合 D 的选取范围的判断由以下步骤确定：以光谱强度 $\hat{q}$ 为判断强度，在像素位置 (x,y) 附近进行动态搜索，如果某一像素位置的综合强度 q 小于判断强度 $\hat{q}$ ，则不将这一位置计入集合 D 之中，反之则将这一位置计入集合 D 之中。较多的比较试验表明，经过动态搜索后，能够排除无用像素，降低该波长的背景强度，进而降低该元素特征波长的强度波动，从而有效的提高定量计算的分析精度。

进一步优选地，综合强度 q 和判断强度 $\hat{q}$ 的计算函数如下：

$$q = [\exp(-z) - 1] * q_0$$

$$\hat{q} = q_0/2$$

$$z = k * (x - \hat{x})^2 + l * (y - \hat{y})^2,$$

其中 z 为像素坐标 (x,y) 与 $(\hat{x},\hat{y})$ 的距离值， q_0 为像素坐标 $(\hat{x},\hat{y})$ 处的原始强度， $\exp$ 为指数函数， k 和 l 为权重系数，由实际使用时用户决定。

优选地，步骤 S3 中，在像素位置 (x,y) 附近进行动态搜索时，采用螺旋移动的方式进行搜索。较多的比较试验表明，通过设计恰当的综合强度计算函数，以及选取合适的判断强度的判断强度，能够排除无用像素，降低该波长的背景强度，进而降低该元素特征波长的强度波动，从而有效的提高定量计算的分析精度。

优选地，在步骤 S3 中，所述调整函数 F 为：

$$F = I_{x,y} + |I_{x,y} - I_{\hat{x},\hat{y}}| * [1 - \exp(-z)] * v$$

其中, z 为像素坐标 (x, y) 与 (x_0, y_0) 的距离值, I_{x_0, y_0} 像素坐标 (x_0, y_0) 处所对应的光谱谱线强度值, $I_{x, y}$ 为像素坐标 (x, y) 处所对应的光谱谱线强度值, $\exp$ 为指数函数, v 为调整系数, 由实际使用时用户决定。

较多的比较试验表明, 通过强度调整函数可以优化光谱的绝对强度值, 降低该波长的强度波动, 从而有效的提高定量计算的分析精度。

总体而言, 通过本发明所构思的以上技术方案与现有技术相比, 具有以下优点和有益效果:

(1) 本发明方法对待测元素的分析光谱的光谱在光谱仪探测器上进行动态搜索, 选择出了有效像素, 提高了该波长的绝对强度, 有效的降低了定量分析的探测极限, 于此同时, 对波长位置准确度的改善有利于提高定量分析精准度。

(2) 本发明方法对待测元素的分析光谱的光谱在光谱仪探测器上进行动态搜索, 排除了无用像素, 降低了该波长的背景强度, 进而降低了该元素特征波长的强度波动, 从而有效的提高了定量计算的分析精度。

(3) 本发明方法作为一种光谱预处理方法, 可以与多种后续处理方法结合使用, 如单变量回归、多变量回归、人工神经网络、支持向量机等。

(4) 本发明作为一种软件预处理方法, 提升了阶梯光谱仪的分析性能, 且该方法步骤简单、对设备的改造费用少且需要处理的计算量小, 计算过程迅速且计算结构精度高, 具有重要的应用价值。

【附图说明】

图 1 为本发明的用于激光诱导击穿光谱采集的阶梯光谱仪动态校正方法的流程图;

图 2 (a) 和图 2 (b) 为激光诱导击穿光谱在阶梯光谱仪探测器上的动态变化比对;

图 3 (a) 和图 3 (b) 为本发明的激光诱导击穿光谱用强度调整函数处

理前和处理后的比对示意图；

图 4 (a) 和图 4 (b) 分别为测试样品中锰元素的传统方法与本发明方法二者的拟合曲线的比较示意图。

【具体实施方式】

为了使本发明的目的、技术方案及优点更加清楚明白，以下结合附图及实施例，对本发明进行进一步详细说明。应当理解，此处所描述的具体实施例仅仅用以解释本发明，并不用于限定本发明。此外，下面所描述的本发明各个实施方式中所涉及到的技术特征只要彼此之间未构成冲突就可以相互组合。

图 1 为用于激光诱导击穿光谱采集的阶梯光谱仪动态校正方法的流程图，如图 1 所示，具体包括以下步骤：

S1. 使用阶梯光谱仪采集标准光源，得到标准光源的光谱图，根据光谱图得到不同级次的光谱波长；

S2. 根据步骤 S1 中得到的不同级次的光谱波长，结合与此光谱波长相对应的标定函数 $f(x, y)$ ，计算得到某一分析元素的光谱波长 λ 所对应的在光谱仪探测器上的像素坐标 (x, y) ，

其中， x 和 y 表示该分析元素在阶梯光谱仪上的原始像素水平方向和竖直方向坐标， $\hat{x}$ 和 $\hat{y}$ 则表示某一分析元素的光谱波长 λ 在阶梯光谱仪上对应的像素水平方向和竖直方向坐标；

S3. 再次使用阶梯光谱仪，对待测样品中上述分析元素所对应的激光诱导等离子体光谱进行采集，然后结合步骤 S2 中所得到的像素坐标 $(\hat{x}, \hat{y})$ ，在该像素坐标 $(\hat{x}, \hat{y})$ 附近进行动态搜索和筛选，得到全部像素位置坐标的集合 D ，此外，将该集合 D 内与上述分析元素所对应的所有原始强度值进行调整，相应获得调整之后的数值且将其采用调整函数 $F(I_{x,y})$ 予以表示，

其中， $I_{x,y}$ 表示像素坐标 (x, y) 处所对应的光谱谱线强度值；集合 D 中像

素坐标 (x, y) 中 x 和 y 的取值下限分别为 m 和 n , 取值上限分别 m' 和 n' ;

S4. 将步骤 S3 中得到的调整后的强度值 $F(I_{x,y})$ 按照下列计算式进行, 以此计算得到波长值为 w 的光谱谱线动态校准之后的强度值:

$$f_w = \sum_{x,y=m,n}^{m',n'} F(I_{x,y})$$
, 该值即为待测样品中上述分析元素的光谱谱线强度值, 从而完成对阶梯光谱仪结果的动态校正,

其中, $I_{x,y}$ 为阶梯光谱仪像素位置 (x, y) 处光谱谱线强度值, 函数 F 为调整函数, f_w 为校准之后的波长值为 w 的光谱谱线强度值, 函数 Σ 为求和函数。

在本发明的一个优选实施例中, 步骤 S3 中的像素位置集合 D 的选取范围的判断由以下步骤确定: 以光谱强度 $\hat{q}$ 为判断强度, 在像素位置 $(\hat{x}, \hat{y})$ 附近进行动态搜索, 如果某一像素位置的综合强度 q 小于判断强度 $\hat{q}$, 则不将这一位置计入集合 D 之中, 反之则将这一位置计入集合 D 之中。较多的比较试验表明, 经过动态搜索后, 能够排除无用像素, 降低该波长的背景强度, 进而降低该元素特征波长的强度波动, 从而有效的提高定量计算的分析精度。

在本发明的另一个优选实施例中, 综合强度 q 和判断强度 $\hat{q}$ 的计算函数如下:

$$q = [\exp(-z) - 1] * q_0$$

$$\hat{q} = q_0/2$$

$$z = k * (x - \hat{x})^2 + l * (y - \hat{y})^2,$$

其中 z 为像素坐标 (x, y) 与 $(\hat{x}, \hat{y})$ 的距离值, q_0 为像素坐标 $(\hat{x}, \hat{y})$ 处的原始强度, $\exp$ 为指数函数, k 和 l 为权重系数, 由实际使用时用户决定。

在本发明的另一个优选实施例中, 步骤 S3 中, 在像素位置 $(\hat{x}, \hat{y})$ 附近进行动态搜索时, 采用螺旋移动的方式进行搜索。较多的比较试验表明, 通过设计恰当的综合强度计算函数, 以及选取合适的判断强度的判断强度, 能够排除无用像素, 降低该波长的背景强度, 进而降低该元素特征波长的

强度波动，从而有效的提高定量计算的分析精度。

在本发明的另一个优选实施例中，在步骤 S3 中，所述调整函数 F 为：

$$F = I_{x,y} + |I_{x,y} - I_{x,y}| * [1 - \exp(-z)] * v$$

其中， z 为像素坐标 (x,y) 与 (x,y) 的距离值， $I_{x,y}$ 像素坐标 (x,y) 处所对应的光谱谱线强度值， $I_{x,y}$ 为像素坐标 (x,y) 处所对应的光谱谱线强度值， $\exp$ 为指数函数， v 为调整系数，由实际使用时用户决定。

为更好地解释本发明，以下给出一个具体实施例：

对于激光诱导击穿光谱在阶梯光谱仪探测器上的成像而言，由于等离子体的波动特点，其成像往往在一小范围内进行波动，正如图 2 所示。这一波动现象的产生是由于激光与物质相互作用产生的等离子体具有时空不稳定的特性，在阶梯光谱仪应用的其他领域并不出现，因此，这也是本发明方法的前提条件和解决的实质问题。

第 1 步，使用稳定光源（光谱仪校准用汞灯）对阶梯光谱仪器进行校准，对校准之后的全部待处理光谱级次的光谱谱线进行线性拟合，得到某一光谱级次波长标定函数：

$$w = a * x^2 + b * y^2 + c * x * y + d * x + e * y + f$$

其中， a, b, c, d, e, f 为二次拟合曲线的系数， x 和 y 为光谱仪探测器上像素坐标值。在此需要说明的是，波长标定使用的具体函数并不局限为二次拟合函数，任何将像素坐标转换为波长的拟合函数均在此之列。

第 2 步，对于样品中待分析元素（例如锰）的某一波长（例如 403.2 纳米）谱线根据第 1 步求得到其所在探测器上的坐标值，由于在给定误差范围内，可能有多个像素位置满足计算结果，则对多个结果处强度进行排列，选择出最大值所在像素位置，并对这一位置记作 x 和 y 。

在此需要说明的是，这一位置的确定并不局限于使用单个像素强度最大值作为判断依据，可以选择 2*2、3*3 或者多种其他像素单元尺寸的组合，此外，强度的计算也可为多个像素单元各个独立强度的带权重累加求和。

这一步骤的实质为挑选出该波长对应的等离子体在光谱仪探测器上成像位置的核心，任何实现此目的的计算过程都可以用于本步骤之中。

第3步，以第2步所计算得到的 $\hat{x}$ 和 $\hat{y}$ 处像素为起始位置，计算 $\hat{x}$ 和 $\hat{y}$ 附近像素 x 和 y 处的综合强度 q ，其中综合强度 q 的计算函数为：

$$q = [\exp(-z) - 1] * q_0$$

$$z = k * (x - \hat{x})^2 + l * (y - \hat{y})^2$$

其中 z 为像素坐标 (x, y) 与 $(\hat{x}, \hat{y})$ 的距离值， q_0 为像素坐标 $(\hat{x}, \hat{y})$ 处的原始强度， $\exp$ 为指数函数， k 和 l 为权重系数，由实际使用时用户决定。

判断强度 $\hat{q}$ 的计算可由下列可行的函数计算：

$$\hat{q} = q_0/2$$

在此需要说明的是，这一步骤核心为以第2步计算所得位置 $\hat{x}$ 和 $\hat{y}$ 为中心点，挑选出合适范围内的全部像素，任何实现此目的的计算过程都可以用于本步骤之中。

第4步，对第3步所计算得到的像素位置的原始强度值进行调整，并将调整后的强度值进行累加，以此值作为待测样品元素（锰）的波长（403.2纳米）的强度，参与后续的定量或者定性计算。

强度调整函数 F 可以为：

$$F = I_{x,y} + |I_{x,y} - I_{\hat{x},\hat{y}}| * [1 - \exp(-z)] * v$$

在此需要说明的是，这一步骤核心为对第3步挑选出的原始像素强度值进行动态调整，任何实现此目的的计算过程都可以用于本步骤之中。

采用上述方法对微合金钢中 Mn、Cr、V 元素的定量分析：

实验装置为标准的激光诱导击穿光谱分析装置。使用阶梯光谱仪（Andor Technology, Mechelle5000）实验在空气环境下进行。采用 Nd:YAG 脉冲激光器(BrilliantB，波长 532nm),激光重复频率 10Hz,平均脉冲能量 70mJ。激光经过反射镜和平凸透镜聚焦到样品表面,样品放置在三维平台上作平面圆形辐射运动。实验选用微合金钢标准样品(编号

GSB03-2453-2008), 每个样品重复实验 40 次。

针对分析元素为 Mn, 波长选择为 403.2 nm。对其而言, 本方法在传统定量分析结果基础上检测极限降低约 12.5%, 线性定标曲线线性拟合相关系数提升约 1%。其中 Mn 元素的传统方法拟合曲线与本方法拟合二者比较结果如图 3 所示, 左侧为传统方法, 右侧为本发明方法。

针对分析元素为 Cr, 波长选择为 427.4 nm。对其而言, 本方法在传统定量分析结果基础上降低检测极限约 10.2%, 线性定标曲线线性拟合相关系数提升约 2%。

针对分析元素为 V, 波长选择为 440.8 nm。对其而言, 本方法在传统定量分析结果基础上降低检测极限约 13.6%, 线性定标曲线线性拟合相关系数提升约 5%。

本领域的技术人员容易理解, 以上所述仅为本发明的较佳实施例而已, 并不用以限制本发明, 凡在本发明的精神和原则之内所作的任何修改、等同替换和改进等, 均应包含在本发明的保护范围之内。

权 利 要 求

1、一种用于激光诱导击穿光谱采集的阶梯光谱仪动态校正方法，其特征在于，具体包括以下步骤：

S1. 使用阶梯光谱仪采集标准光源，得到标准光源的光谱图，根据光谱图得到不同级次的光谱波长；

S2. 根据步骤 S1 中得到的不同级次的光谱波长，结合与此光谱波长相对应的标定函数 $f(x, y)$ ，计算得到某一分析元素的光谱波长 w 所对应的在阶梯光谱仪上的像素坐标 (x, y) ，

其中， x 和 y 表示该分析元素在阶梯光谱仪上的原始像素水平方向和竖直方向坐标， x 和 y 则表示某一分析元素的光谱波长 w 在阶梯光谱仪上对应的像素水平方向和竖直方向的坐标；

S3. 再次使用阶梯光谱仪，对待测样品中上述分析元素所对应的激光诱导等离子体光谱进行采集，然后结合步骤 S2 中所得到的像素坐标 (x, y) ，在该像素坐标 (x, y) 附近进行动态搜索和筛选，得到全部像素位置坐标的集合 D ，此外，将该集合 D 内与上述分析元素所对应的所有原始强度值进行调整，相应获得调整之后的数值且将其采用调整函数 $F(I_{x,y})$ 予以表示，

其中， $I_{x,y}$ 表示像素坐标 (x, y) 处所对应的光谱谱线强度值；集合 D 中像素坐标 (x, y) 中 x 和 y 的取值下限分别为 m 和 n ，取值上限分别为 m' 和 n' ；

S4. 将步骤 S3 中得到的调整后的强度值 $F(I_{x,y})$ 按照下列计算式进行，以此计算得到波长值为 w 的光谱谱线动态校准之后的强度值：

$$\hat{I}_w = \sum_{x,y=m,n}^{m',n'} F(I_{x,y})$$
，该值即为待测样品中上述分析元素的光谱谱线强度值，从而完成对阶梯光谱仪结果的动态校正，

其中， $I_{x,y}$ 为阶梯光谱仪像素位置 (x, y) 处光谱谱线强度值，函数 F 为调整函数， $\hat{I}_w$ 为校准之后的波长值为 w 的光谱谱线强度值，函数 Σ 为求和函数。

2、如权利要求 1 所述的阶梯光谱仪动态校正方法，其特征在于，步骤 S3 中的像素位置集合 D 的选取范围的判断由以下步骤确定：以光谱强度 $\hat{q}$ 为判断强度，在像素位置 $(\hat{x}, \hat{y})$ 附近进行动态搜索，如果某一像素位置的综合强度 q 小于判断强度 $\hat{q}$ ，则不将这一位置计入集合 D 之中，反之则将这一位置计入集合 D 之中。

3、如权利要求 2 所述的阶梯光谱仪动态校正方法，其特征在于，综合强度 q 和判断强度 $\hat{q}$ 的计算函数如下：

$$q = [\exp(-z) - 1] * q_0$$

$$\hat{q} = q_0/2$$

$$z = k * (x - \hat{x})^2 + l * (y - \hat{y})^2,$$

其中 z 为像素坐标 (x, y) 与 $(\hat{x}, \hat{y})$ 的距离值， q_0 为像素坐标 $(\hat{x}, \hat{y})$ 处的原始强度， $\exp$ 为指数函数， k 和 l 为权重系数，由实际使用时用户决定。

4、如权利要求 3 所述的阶梯光谱仪动态校正方法，其特征在于，步骤 S3 中，在像素坐标位置 $(\hat{x}, \hat{y})$ 附近进行动态搜索时，采用螺旋移动的方式进行搜索。

5、如权利要求 4 所述的阶梯光谱仪动态校正方法，其特征在于，在步骤 S3 中，所述调整函数 F 为：

$$F = I_{x,y} + |I_{x,y} - I_{\hat{x},\hat{y}}| * [1 - \exp(-z)] * v$$

其中， z 为像素坐标 (x, y) 与 $(\hat{x}, \hat{y})$ 的距离值， $I_{\hat{x},\hat{y}}$ 为像素坐标 $(\hat{x}, \hat{y})$ 处所对应的光谱谱线强度值， $I_{x,y}$ 为像素坐标 (x, y) 处所对应的光谱谱线强度值， $\exp$ 为指数函数， v 为调整系数，由实际使用时用户决定。

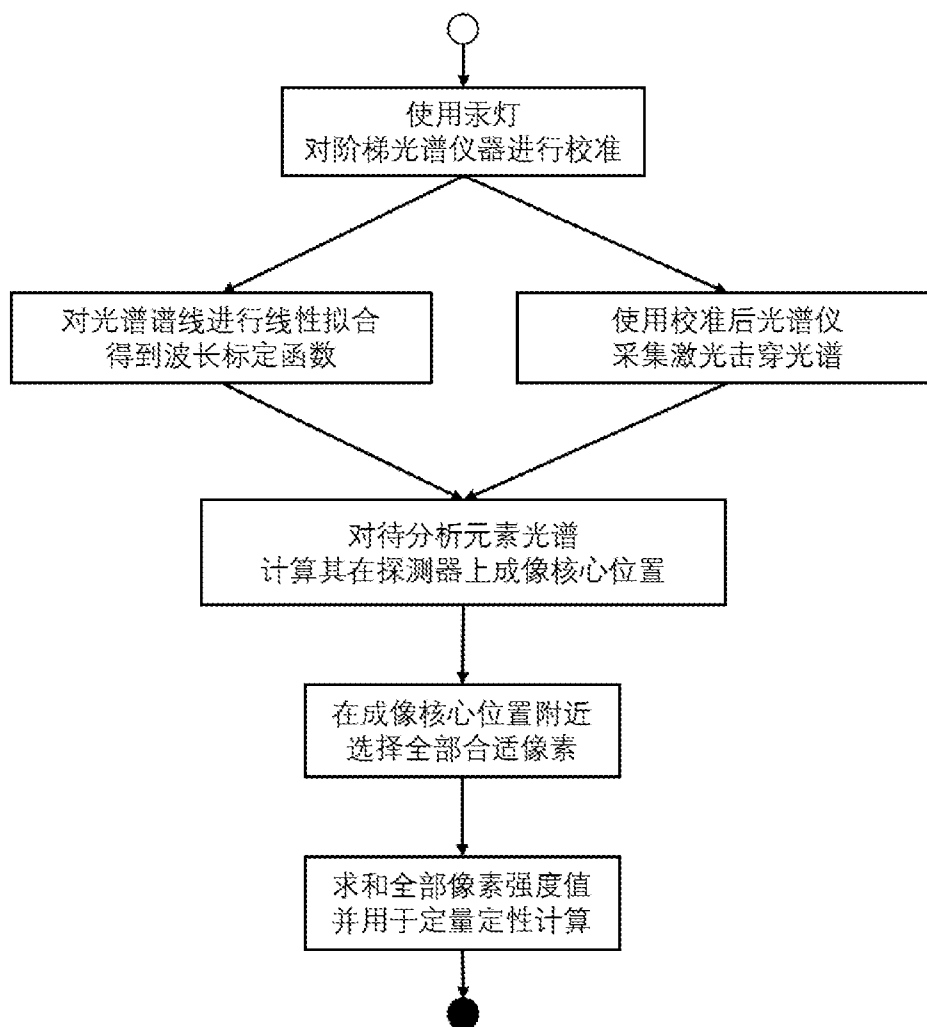


图 1

—

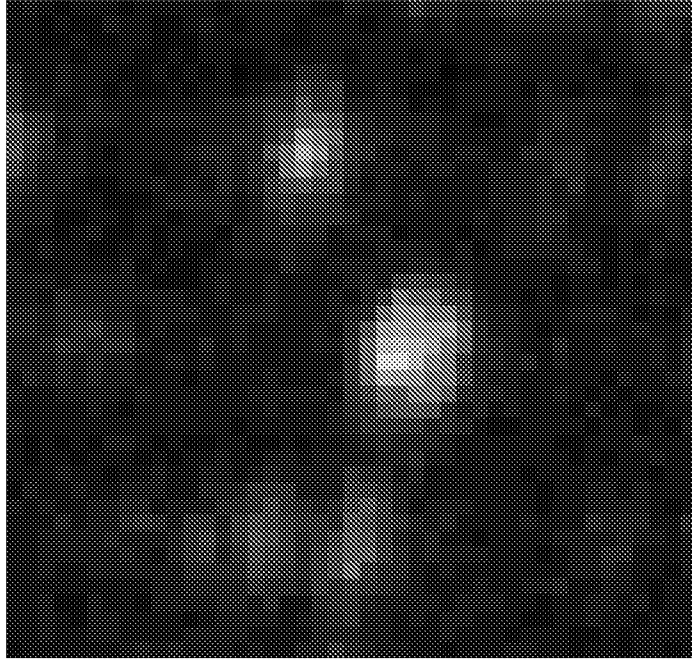


图 2 (a)

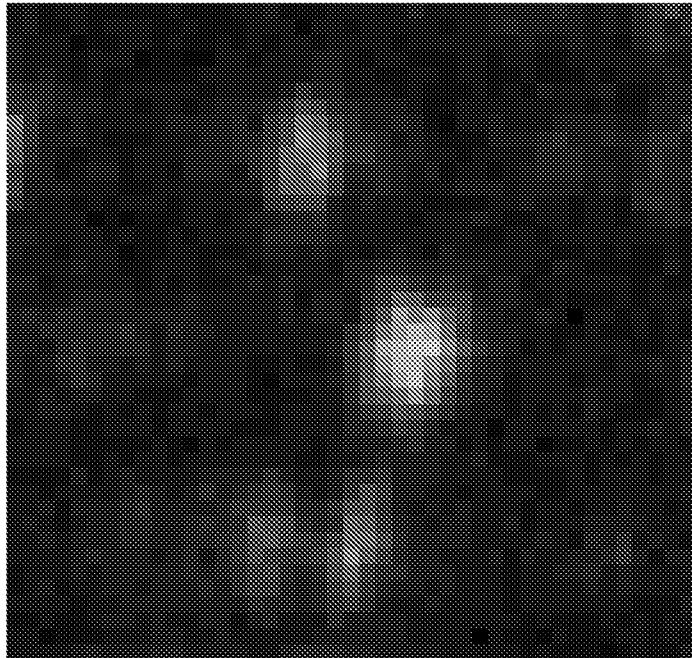


图 2 (b)

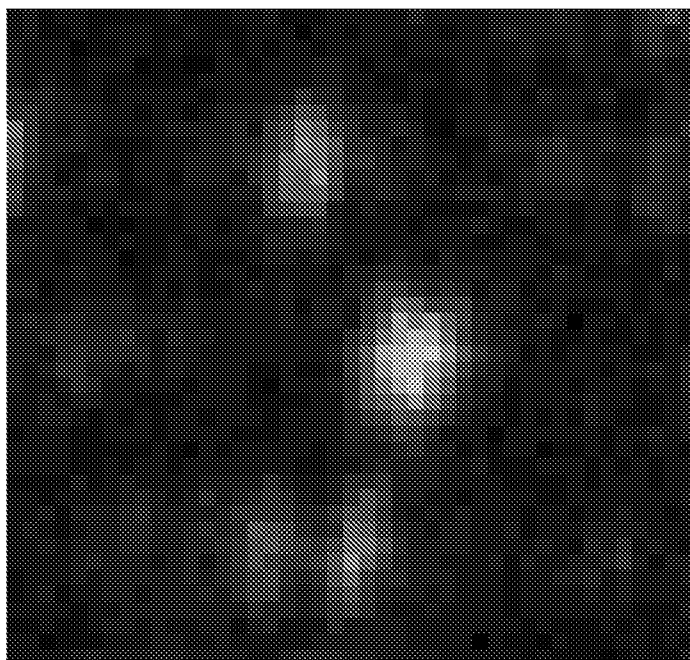


图 3 (a)

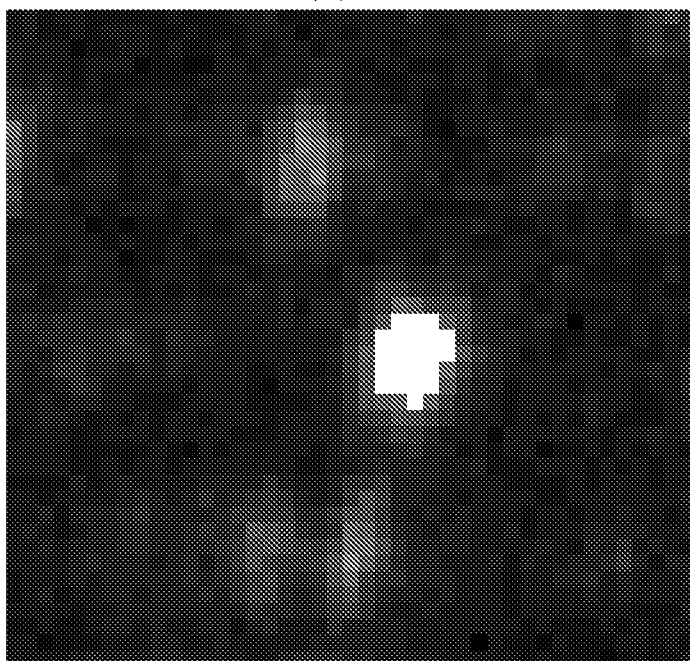


图 3 (b)

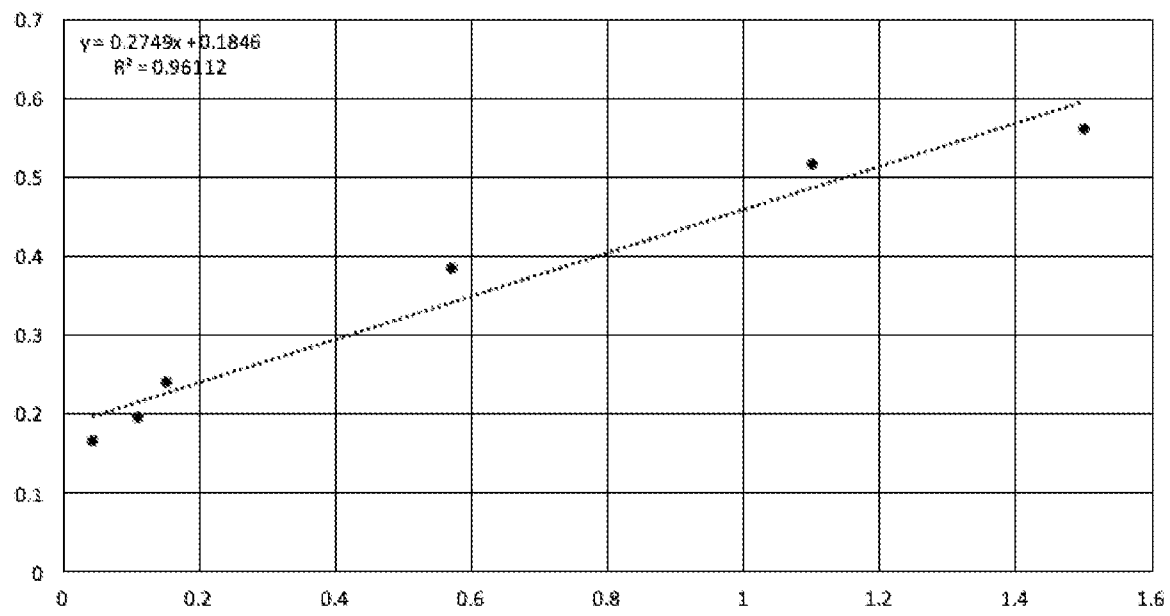


图 4 (a)

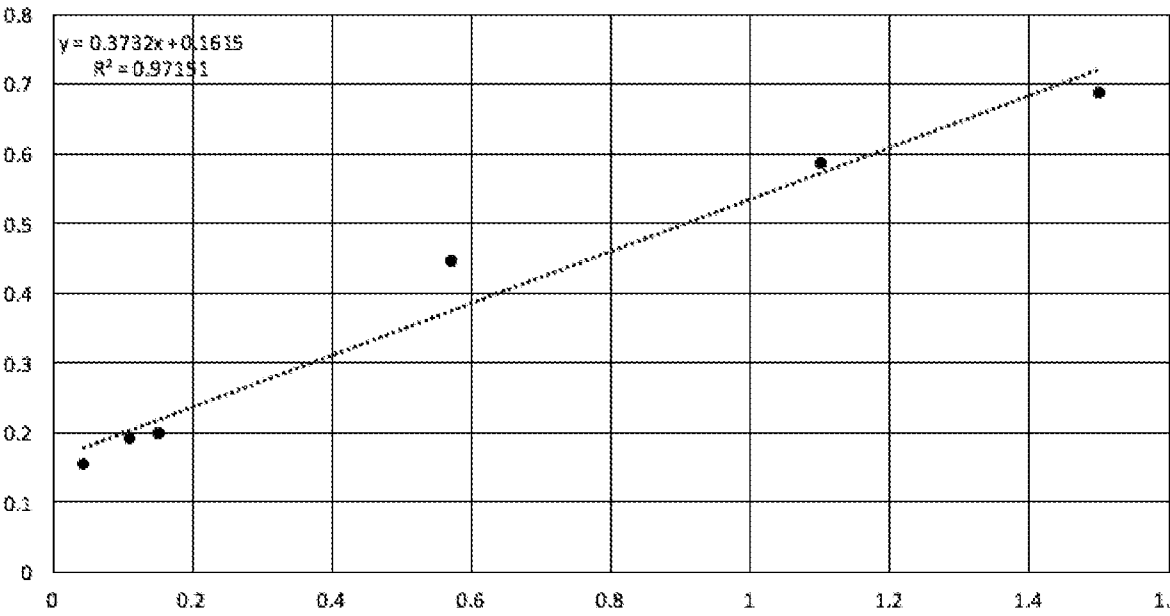


图 4 (b)

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/081641

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 21/63 (2006.01) i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC: 激光诱导击穿, 光谱, 波长, 调节, 校正, 调校, 校调, 修正, 漂移, 飘移 laser, induced, breakdown, spectroscopy, wavelength, LIBS, adjust+, correct+, drift+, shift+

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	CN 103518121 A (TECHNOLOGICAL RESOURCES PTY. LIMITED) 15 January 2014 (15.01.2014), description, paragraphs [0068]-[0070], and figures 3-5	1-5
A	CN 101750401 A (SHENYANG INSTITUTE OF AUTOMATION, CHINESE ACADEMY OF SCIENCES) 23 June 2010 (23.06.2010), entire document	1-5
A	CN 102830096 A (GUODIAN FUEL CO.,LTD. et al.) 19 December 2012 (19.12.2012), entire document	1-5
A	CN 202661380 U (ELECTRIC POWER RESEARCH INSTITUTE OF GUANGDONG POWER GRID CORPORATION et al.) 09 January 2013 (09.01.2013), entire document	1-5
A	US 6987564 B2 (UNIVERSITY OF FLORIDA) 17 January 2006 (17.01.2006), entire document	1-5

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☒ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date	“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	“&” document member of the same patent family
“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search 04 December 2017	Date of mailing of the international search report 29 December 2017
---	--

Name and mailing address of the ISA State Intellectual Property Office of the P. R. China No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao Haidian District, Beijing 100088, China Facsimile No. (86-10) 62019451	Authorized officer HU, Tao Telephone No. (86-10) 62413936
---	---

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.
PCT/CN2017/081641

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	US 2016069745 A1 (BWT PROPERTY, INC.) 10 March 2016 (10.03.2016), entire document	1-5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.
PCT/CN2017/081641

Patent Documents referred in the Report	Publication Date	Patent Family	Publication Date
CN 103518121 A	15 January 2014	WO 2012100284 A1	02 August 2012
		AU 2012211024 A1	01 August 2013
		CA 2824940 A1	02 August 2012
CN 101750401 A	23 June 2010	CN 101750401 B	11 April 2012
CN 102830096 A	19 December 2012	None	
CN 202661380 U	09 January 2013	None	
US 6987564 B2	17 January 2006	US 2003231306 A1	18 December 2003
US 2016069745 A1	10 March 2016	None	

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2017/081641

A. 主题的分类 G01N 21/63 (2006.01) i 按照国际专利分类 (IPC) 或者同时按照国家分类和 IPC 两种分类																							
B. 检索领域 检索的最低限度文献 (标明分类系统和分类号) G01N 包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献 在国际检索时查阅的电子数据库 (数据库的名称, 和使用的检索词 (如使用)) CNKI, CNPAT, WPI, EPODOC: 激光诱导击穿, 光谱, 波长, 调节, 校正, 调校, 校调, 修正, 漂移, 飘移 laser, induced, breakdown, spectroscopy, wavelength, LIBS, adjust+, correct+, drift+, shift+																							
C. 相关文件 <table border="1"> <thead> <tr> <th>类 型*</th> <th>引用文件, 必要时, 指明相关段落</th> <th>相关的权利要求</th> </tr> </thead> <tbody> <tr> <td>A</td> <td>CN 103518121 A (技术信息有限公司) 2014年 1月 15日 (2014 - 01 - 15) 说明书 [0068] - [0070] 段、附图 3-5</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 101750401 A (中国科学院沈阳自动化研究所) 2010年 6月 23日 (2010 - 06 - 23) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 102830096 A (国电燃料有限公司 等) 2012年 12月 19日 (2012 - 12 - 19) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>CN 202661380 U (广东电网公司电力科学研究院 等) 2013年 1月 9日 (2013 - 01 - 09) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 6987564 B2 (UNIVERSITY OF FLORIDA) 2006年 1月 17日 (2006 - 01 - 17) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> <tr> <td>A</td> <td>US 2016069745 A1 (BWT PROPERTY, INC.) 2016年 3月 10日 (2016 - 03 - 10) 全文</td> <td>1-5</td> </tr> </tbody> </table>			类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求	A	CN 103518121 A (技术信息有限公司) 2014年 1月 15日 (2014 - 01 - 15) 说明书 [0068] - [0070] 段、附图 3-5	1-5	A	CN 101750401 A (中国科学院沈阳自动化研究所) 2010年 6月 23日 (2010 - 06 - 23) 全文	1-5	A	CN 102830096 A (国电燃料有限公司 等) 2012年 12月 19日 (2012 - 12 - 19) 全文	1-5	A	CN 202661380 U (广东电网公司电力科学研究院 等) 2013年 1月 9日 (2013 - 01 - 09) 全文	1-5	A	US 6987564 B2 (UNIVERSITY OF FLORIDA) 2006年 1月 17日 (2006 - 01 - 17) 全文	1-5	A	US 2016069745 A1 (BWT PROPERTY, INC.) 2016年 3月 10日 (2016 - 03 - 10) 全文	1-5
类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求																					
A	CN 103518121 A (技术信息有限公司) 2014年 1月 15日 (2014 - 01 - 15) 说明书 [0068] - [0070] 段、附图 3-5	1-5																					
A	CN 101750401 A (中国科学院沈阳自动化研究所) 2010年 6月 23日 (2010 - 06 - 23) 全文	1-5																					
A	CN 102830096 A (国电燃料有限公司 等) 2012年 12月 19日 (2012 - 12 - 19) 全文	1-5																					
A	CN 202661380 U (广东电网公司电力科学研究院 等) 2013年 1月 9日 (2013 - 01 - 09) 全文	1-5																					
A	US 6987564 B2 (UNIVERSITY OF FLORIDA) 2006年 1月 17日 (2006 - 01 - 17) 全文	1-5																					
A	US 2016069745 A1 (BWT PROPERTY, INC.) 2016年 3月 10日 (2016 - 03 - 10) 全文	1-5																					
☐ 其余文件在C栏的续页中列出。 ☒ 见同族专利附件。																							
* 引用文件的具体类型: “A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件 “E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利 “L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件 (如具体说明的) “O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件 “P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件 “T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件 “X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性 “Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性 “&” 同族专利的文件																							
国际检索实际完成的日期 2017年 12月 4日		国际检索报告邮寄日期 2017年 12月 29日																					
ISA/CN的名称和邮寄地址 中华人民共和国国家知识产权局 (ISA/CN) 中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088 传真号 (86-10) 62019451		受权官员 胡涛 电话号码 (86-10) 62413936																					

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2017/081641

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利			公布日 (年/月/日)
CN	103518121	A	2014年 1月 15日	WO	2012100284	A1	2012年 8月 2日
				AU	2012211024	A1	2013年 8月 1日
				CA	2824940	A1	2012年 8月 2日
CN	101750401	A	2010年 6月 23日	CN	101750401	B	2012年 4月 11日
CN	102830096	A	2012年 12月 19日	无			
CN	202661380	U	2013年 1月 9日	无			
US	6987564	B2	2006年 1月 17日	US	2003231306	A1	2003年 12月 18日
US	2016069745	A1	2016年 3月 10日	无			