

激光诱导击穿光谱在塑料分类中的应用

刘 凯, 王茜蓓*, 赵 华, 肖银龙

北京理工大学光电学院, 北京 100081

摘 要 利用波长为 266 nm 紫外激光器获得四大类塑料样品(HDPE, LDPE, PET, NYLON)的诱导击穿等离子光谱(波长范围 652~ 780 nm), 以 NIST 原子发射谱线数据库作为参考, 对其中的主要元素特征谱线进行标定。采用化学计量学中的主成分分析法对光谱数据进行处理, 并通过交互验证法建立样品的主成分分析模型, 分析主成分的选取对模型的影响。结果显示, 激光诱导击穿光谱技术结合化学计量方法能够准确的区分识别不同的塑料样品, 验证了该方案用于快速建模分类的有效实用性, 对于塑料的回收分类具有重要应用价值。

关键词 主成分; 激光诱导击穿光谱; 塑料; 分类

中图分类号: O657.3 文献标识码: A DOI: 10.3964/j.issn.1000-0593(2011)05-1171-04

引 言

激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术是基于激光诱导物质等离子体发光来探测物质成分的一种分析方法^[1], 是现代激光技术和光谱技术相结合的产物, 在分析物质组成成分方面有非常强的技术优势。20世纪90年代中期以后, 随着激光技术和光谱技术的发展, LIBS技术在欧美得到广泛的研究及应用^[2-4]。目前, 废旧塑料制品造成的白色污染日益严重, 塑料制品的回收开始受到人们的关注。如何利用 LIBS 技术实现塑料制品的实时在线自动准确分类, 成为塑料回收业的一个重要课题, 也成为 LIBS 技术的一个重要应用方向^[5,6]。

化学计量学作为一种数据处理和解析的方法, 在光谱分析方面的应用日益广泛。本文研究了如何利用化学计量学的方法, 对塑料的激光诱导击穿光谱进行分类。文中采用主成分分析法(principle component analysis, PCA)对几种塑料的激光诱导击穿光谱进行处理, 建立了 PCA 模型, 分析了主成分对模型的影响和误差, 并对该方法提出了改进方案。

1 实 验

1.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。等离子体的激发光源为调 Q 脉冲

Nd: YAG 四倍频紫外激光器, 波长为 266 nm, 脉冲宽度为 3~ 5 ns, 单次脉冲最大能量为 15 mJ, 内置光学衰减器。激光产生后, 经过凹面镜(直径 25 mm, 焦距 100 mm)拓展成直径为 20 mm 光束, 然后通过凸透镜(直径 25 mm, 焦距 150 mm)聚焦在 50 cm 外的样品台上。另一侧, 凸透镜(直径 25 mm, 焦距 150 mm)收集信号并聚焦到光纤端面, 由光纤传输到光谱仪中进行分析, 结果显示在与光谱仪连接的电脑上。光谱仪为 TriAx320(德国 Jobin Yvon 公司生产), 600 个光栅刻线, 中心波长为 720 nm, 光谱范围 650~ 780 nm, 门宽 100 μ m, 曝光时间为 0.09 s, 采用单次扫描。

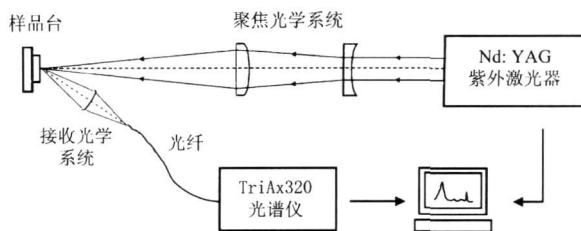


Fig 1 Experimental equipment

实验时仪器和样品置于标准大气环境中, 光谱仪延时 200 ns, 以减少等离子体连续辐射的影响, 采用 origin 8.0 进行数据处理。

1.2 实验样品

样品选用 LDPE(low density polyethylene), HDPE(high

收稿日期: 2010-08-12, 修订日期: 2010-11-18

基金项目: 国家自然科学基金项目(60978035)资助

作者简介: 刘凯, 1987年生, 北京理工大学光电学院物理电子学硕士研究生 e-mail: liukai1105@yahoo.com.cn

* 通讯联系人 E-mail: qqwang@bit.edu.cn

density polyethylene), PET (polyethylene terephthalate), NYLON 等共四大类 44 组, 并采用不同的后缀缩写来区分掺杂的染料或者特殊成分, 如各种颜色的 HDPE (HDPE_{gr}, HDPE_{bl} 等)、玻纤增强型 PET (PET_{gf}), 以及 HDPE_{gf}^[7]。表 1 中列出了样品的分子式和颜色, 塑料样品的厚度为 3~10 mm。

Table 1 Introduction of the materials

样品名称	主要成分	分子式	颜色
LDPE	Low density polyethylene	(C ₂ H ₄) _n	白色
HDPE	High density polyethylene	(C ₂ H ₄) _n	乳白色
PET	Polyethylene terephthalate	(C ₁₀ H ₈ O ₄) _n	白色
NYLON	Nylon	(C ₁₂ H ₂₂ O ₂ N ₂) _n	白色

2 实验结果及分析

2.1 塑料的实验光谱图

以实验采集到的 HDPE_{gr} 光谱为例(图 2)进行分析。

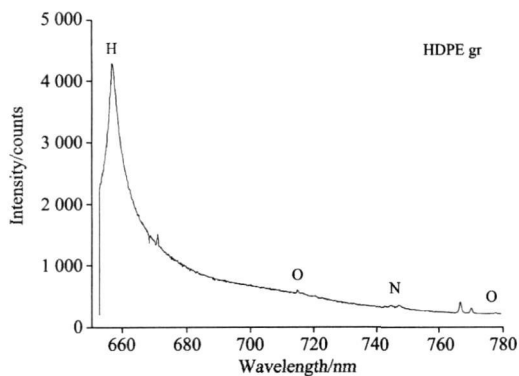


Fig 2 LIBS spectrum of the HDPEgr

结合实验光谱图, 参照美国陆军实验室及一些文献的实验结果^[8-10], 对原子的发射谱线进行了识别标记, 与 NIST 原子光谱数据库标准谱线进行对比。实验测得氢元素谱线波长为 656.375 nm, NIST 数据库为 656.285 nm; 氮元素谱线波长为 742.612, 744.469 和 747.189 nm, NIST 数据库为 742.364, 744.23 和 746.831 nm; 氧元素光谱波长为 715.658 和 777.479 nm, 对应 NIST 光谱波长为 715.67 和 777.194 nm。

所有样品中都含有氢元素, 谱峰强度也最大, 其次是氮元素和氧元素。图 3 为原子光谱波段的强度统计, 其中氢元素含量最多。该实验在标准大气环境中进行, 空气中氮气、氧气、水蒸气、二氧化碳等物质肯定会对光谱数据产生影响。空气中氧元素的影响导致不同物质的氧元素强度近乎相同; 氢元素受到外界影响较小, 强度数据相差较大。本实验目的就是讨论在大气环境的干扰下, 如何进行塑料制品的分类识别, 进而验证该方案用于塑料回收的可行性。

2.2 实验数据处理

在处理光谱数据时采用非线性迭代偏最小二乘法 (NIPALS) 来进行主成分分析的计算^[11, 12]。取光谱矩阵 X (44 ×

1 024), 每一行对应一个样品, 共 44 组; 每一列对应一个光谱波长, 为 1 024 个。将光谱矩阵输入 statistica 8.0 软件, 进行主成分分析。

为了选取最佳的主成分的数目, 采用交互验证^[12, 13] (Cross Validation) 法来选取, 最常用的判据是预测残差平方和 (PRESS)^[14]。如图 4 所示, 随着主成分数目的增加, PRESS 呈递减趋势, 达到最低点后出现微小的波动。当主成分数目为 3 时, PRESS 的值最小, 说明在该点以后, 加入的主成分是与被测光谱无关的信息, 比如噪声以及其他干扰。为了保证模型的良好预测能力, 因此选取 3 个主成分来构建样品分类的模型。

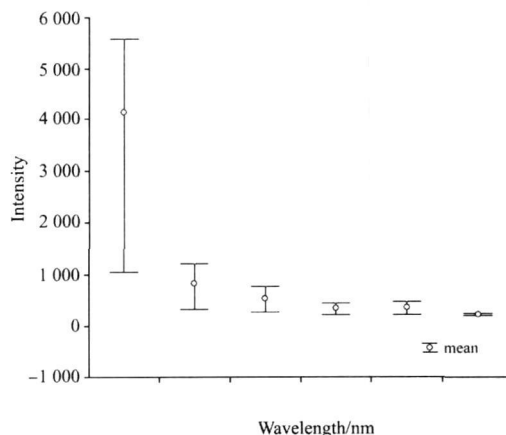


Fig 3 Statistics of the dominating element

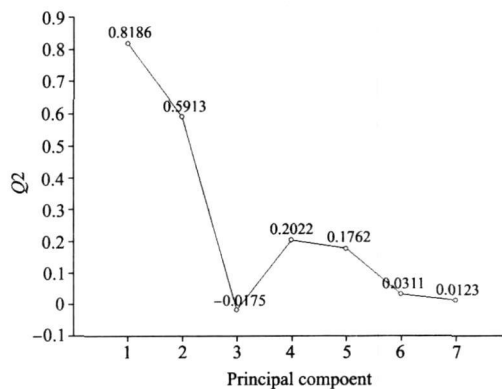


Fig 4 Line plot of the PRESS

取前七个主成分, 按照贡献率大小排序, 得到图 5。其中前三个主成分 (PC1, PC2, PC3) 分别解释了变量数据的 83.1278%, 10.4225%, 1.4657%, 累积贡献率为 95.0159%。

抽取 PC1, PC2, PC3 建立模型, 按照各种物质在这三个主成分方向上的得分进行分类, 如图 6 所示。考虑到这三个主成分解释了 95.0159% 的原始光谱, 保留了大量的原始信息, 剩余几个主成分贡献值可以忽略不计。

为了更直观地表现主成分分析结果, 抽取 PC1 和 PC2 二维平面进行分析。从图 7 中可以明显的看出, 44 组物质总共分成五大类。

- [13] LIN Ping, CHEN Yong-ming, HE Yong(林 萍, 陈永明, 何 勇). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2010, 29 (2): 382.
- [14] LU Wan-zhen(陆婉珍). Modern Near Infrared Spectroscopy Analytical Technology(Second Edition) (现代近红外光谱分析技术, 第 2 版). Beijing: China Petrochemical Press(北京: 中国石化出版社), 2007. 39.

Differentiation of Plastic with Laser Induced Breakdown Spectroscopy

LIU Kai, WANG Qian-qian*, ZHAO Hua, XIAO Yi-long

College of Optoelectronics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

Abstract The present article investigated the laser induced breakdown spectroscopy for a wide range of plastic (HDPE, LDPE, PET, NYLON) with the ultraviolet (UV) excitation wavelength. Compared with the National Institute of Standards and Technology atomic spectroscopy database line data, the author analyzed the detailed spectral atomic lines of the dominated elements. With the help of principal component analysis in the Chemometrics, the identification model was constructed under the method of cross-validation. Besides, all kinds of potential influence were analyzed for the detailed model. The result showed us vividly that the laser induced breakdown spectroscopy combined with the principal component analysis had the capacity to discriminate different plastic materials. It gave us a new method for model building and material discrimination. These results can be useful for further research on laser induced breakdown spectroscopy for the differentiation of different materials.

Keywords Principal component analysis (PCA); Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS); Plastic; Differentiation

(Received Aug. 12, 2010; accepted Nov. 18, 2010)

* Corresponding author

《光谱学与光谱分析》对来稿英文摘要的要求

来稿英文摘要不符合下列要求者, 本刊要求作者重写, 这可能要推迟论文发表的时间。

1. 请用符合语法的英文, 要求言简意明、确切地论述文章的主要内容, 突出创新之处。

2. 应拥有与论文同等量的主要信息, 包括四个要素, 即研究目的、方法、结果、结论。其中后两个要素最重要。有时一个句子即可包含前两个要素, 例如“用某种改进的 ICP-AES 测量了鱼池水样的痕量铅”。但有些情况下, 英文摘要可包括研究工作的主要对象和范围, 以及具有情报价值的其他重要信息。在结果部分最好有定量数据, 如检测限、相对标准偏差等; 结论部分最好指出方法或结果的优点和意义。

3. 句型力求简单, 尽量采用被动式, 通常应有 2000 个印刷字符, 300 个英文单词为宜, 不能太短; 也不要太长。用 A4 复印纸单面隔行打印。

4. 摘要不应有引言中出现的内容, 换言之, 摘要中必须写进的内容应尽量避免在引言中出现。摘要也不要对论文内容作解释和评论, 不得简单重复题名中已有的信息; 不用非公知公用的符号和术语; 不用引文, 除非该论文证实或否定了他人已发表的论文。缩略语、略称、代号, 除相邻专业的读者也能清楚地理解外, 在首次出现时必须加以说明, 例如用括号写出全称。