

激光诱导击穿光谱(LIBS)分析虚拟仿真实验

张天龙, 周嘉俊, 汤宏胜*, 宁晓辉, 李延*, 李华

西北大学化学与材料科学学院, 西安 710127

摘要: 虚拟仿真实验作为大型仪器分析实验教学模式的新兴趋势, 有效地将虚拟仿真技术与实物仪器教学相结合, 最大限度地提升了学生对于大型仪器分析的综合应用能力。本文以激光诱导击穿光谱(LIBS)虚拟仿真实验系统为例, 完整地模拟了LIBS系统的样品处理、光谱采集、定性分析和定量分析等实际实验场景, 通过虚实结合实验教学模式对实验过程进行实时跟踪与综合考评。该实验有助于提高学生自主探究能力和创新意识, 培养具有独立思考与实践能力的拔尖人才。

关键词: 虚拟仿真实验; 激光诱导击穿光谱; 仪器分析实验; 自主性; 创造性;

中图分类号: G64; O6

Virtual Simulation Experiment for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Analysis

Tianlong Zhang, Jiajun Zhou, Hongsheng Tang*, Xiaohui Ning, Yan Li*, Hua Li

College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China.

Abstract: Virtual simulation experiments represent an emerging trend in the pedagogical approach to teaching large-scale instrument analysis, effectively integrating virtual simulation technology with hands-on instrument training to maximize students' comprehensive application skills in large-scale instrument analysis. This paper focuses on a virtual simulation system for laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), meticulously simulating the entire LIBS experimental procedure, including sample preparation, spectrum acquisition, qualitative and quantitative analysis. Through a blended learning model that combines virtual and physical experiments, the process facilitates real-time monitoring and comprehensive assessment of student performance. This approach not only enhances students' independent inquiry ability and innovative consciousness, but also aims to cultivate top-notch talents with independent thinking and practical abilities.

Key Words: Virtual simulation experiment; Laser-induced breakdown spectroscopy; Instrumental analysis experiment; Autonomy; Creativity

1 引言

化学工业在国民经济中的地位举足轻重, 在科技强国、教育强国与人才强国等的国家战略目标的背景下, 高素质化学类拔尖创新性人才对于我国经济社会发展、国家安全以及在关键化学领域占据世界领先地位至关重要。为了以更开放的格局、更开阔的视野和更前沿的技术来培养符合基础化

收稿: 2023-12-12; 录用: 2024-01-11; 网络发表: 2024-03-04

*通讯作者, Emails: tanghongsheng@nwu.edu.cn (汤宏胜); yanli@nwu.edu.cn (李延)

基金资助: 教育部高等学校化学类专业教学指导委员会教学研究与实践项目(H20210602, H20210603); 教育部基础学科拔尖学生培养计划 2.0 研究课题(20222159); 西北大学虚拟仿真实验教学项目(2022026)

学发展所需的新型拔尖创新人才，西北大学化学拔尖学生培养基地作为“基础学科拔尖学生培养计划2.0”的基地之一，重视深入贯彻落实《教育部等六部门关于实施基础学科拔尖学生培养计划2.0的意见》等文件要求，遵循化学学科拔尖创新人才成长规律，通过强化使命驱动、革新培养方案、结合化学学科发展前沿、推进学科交叉融合、设计开设创新实验与夯实学生的化学学科基础等方法着力培养科学素养卓越、基础理论扎实、创新能力突出的化学拔尖人才。实现“制度硬起来、教师强起来、学生忙起来、质量高起来”，实现国家十四五规划提出的“科教兴国与人才强国”国家重大战略需求^[1,2]。

仪器分析实验与仪器分析理论课紧密配合，是化学化工、生命科学和地质工程等专业的基础课程之一。通过实验课程，不仅可以培养学生创新思维、拓展学生知识储备、提升学生实践能力及科学素质，还可以增强他们的人文关怀与社会责任感。在新的历史时代背景下，仪器分析实验教学如何转变教育理念，满足基础拔尖创新人才培养需求，是仪器分析实验教学改革面临的主要问题。基于人工智能的虚拟仿真实验是仪器分析实验教学模式的新探索，通过“虚实结合”的实验方案设计，学生可以在接近真实的环境中进行特殊环境实验操作，通过自由安排时间和多次重复操作，从而可以更好地理解和掌握实验技能。同时，还可以帮助学生提高自主探究能力和创新意识，培养出更多具有独立思考与实践能力的优秀人才^[3]。

激光诱导击穿光谱(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, 简称LIBS)是一种采用激光作为激发源的全新原子发射光谱分析技术。与传统的分析技术相比，LIBS技术具有无需复杂样品前处理、快速、实时、原位、微损、遥测、多元素同步测试等优势，被著名的光谱分析学家J. Winfordner誉为“未来的一颗巨星”，目前已被广泛应用于太空探测、科技考古、医学诊断、环境监测、冶金分析、军事安全等诸多领域。2021年5月22日，我国“祝融号”火星探测器发射成功，激光诱导击穿光谱技术作为环绕探测科学载荷之一，主要用于火星矿物组成与分布的探测^[4]。此外，LIBS技术被列入第三版《分析化学手册》3A原子光谱分析分册^[5]。因此，尽快开展LIBS分析技术的实验教学对培养高素质创新型技术人才具有十分重要的意义。

目前，国内高校科研院所尚未开展LIBS光谱分析的教学工作。由于LIBS技术采用激光作为激发源来产生等离子体，且等离子体存在时间短，难以捕获，对实验操作的要求较高。另外，LIBS设备具有高危险性、高成本和高消耗等特点，其光路搭建复杂，实验环境要求较高，限制了其作为传统仪器分析实验教学中的应用。因此，开展LIBS分析虚拟仿真实验的相关教学工作显得尤为重要。为了深入贯彻落实习近平总书记关于“加强基础学科拔尖学生培养，在数理化工等学科建设一批基地，吸引最优秀的学生投身基础研究”的重要指示精神，西北大学化学拔尖学生培养基地基于LIBS实验教学及科研需求，开发了LIBS分析虚拟仿真实验^[6]。通过虚拟仿真实验，学生可以在计算机上模拟实验操作，深入了解激光诱导击穿光谱分析的原理，学习实验技能，提高实践能力和综合素质。同时，虚拟仿真实验还可以降低实验成本和危险性，提高学习效率，为高素质人才培养和推动LIBS技术应用和发展提供有力支持。

2 实验内容

2.1 实验目的

基于激光诱导击穿光谱分析的虚拟仿真实验，以“学生为中心，科教互补，培养拔尖人才”为教学理念，坚持“虚实结合、优势互补”的原则，注重培养学生的实践能力和综合素质，填补激光诱导击穿光谱实验教学内容的空白。通过虚拟仿真实验，学生可以熟悉并掌握激光诱导击穿光谱的产生与探测、采集与优化、定性与定量分析等具体实验内容，并加深理解光学、光电子技术、分析化学等多个学科的相关知识。此外，还可以进一步提高学生的自主探究能力和创新意识，培养出更多具有独立思考能力和实践能力的优秀人才。

通过本实验的学习，学生应该具体掌握以下知识并达到相关能力和水平：

- (1) 掌握激光诱导击穿光谱技术的基本原理;
- (2) 熟悉激光诱导击穿光谱仪器的基本结构及各部分的作用;
- (3) 熟悉激光诱导击穿光谱仪器的基本操作流程与样品处理方法;
- (4) 掌握激光诱导击穿光谱的定性和定量分析方法;
- (5) 了解LIBS相关的光学、光电子技术、分析化学等多个学科知识。

2.2 实验原理

激光器发射出脉冲激光经平面镜发射与平凸透镜聚焦在样品表面, 由于吸收激光能量被加热至熔化, 此时, 样品表面会释放出热电子形成大量的初始化自由电子。随着激光脉冲的不断发射与聚焦, 这些自由电子被加速并轰击原子, 被轰击的原子电离后产生新的电子, 进一步轰击其他原子, 如此不断循环形成雪崩效应, 被电离的原子数量在短时间内迅速增, 产生大量的离子和自由电子, 从而形成高温的激光诱导等离子体。激光诱导等离子体的产生历经加热、熔化、蒸发、电离和激发五个过程(如图1所示), 此时的激光诱导等离子体处于局部热力学平衡状态。在等离子体冷却过程中, 样品中处于激发态的原子和离子向低能级或基态跃迁, 不同元素会产生特定频率的特征发射谱线。

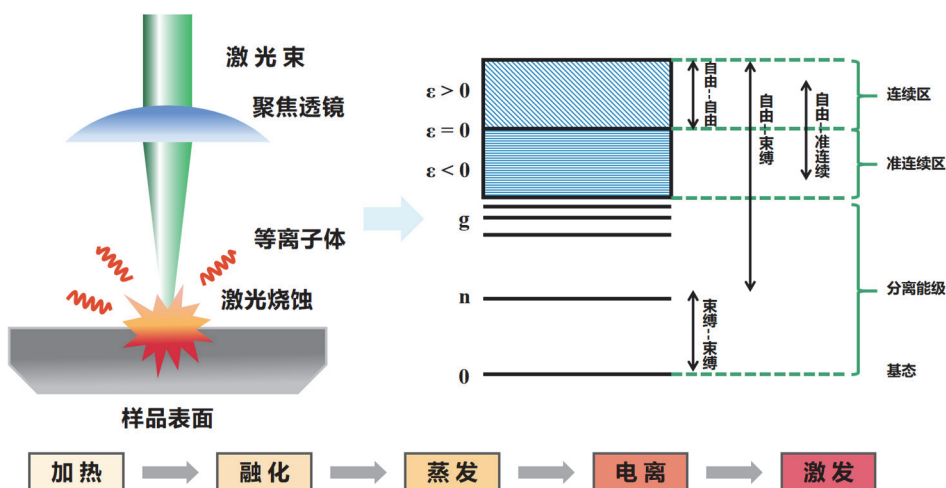


图1 激光诱导等离子体的形成过程及能级跃迁

激光诱导等离子体在发射过程中, 不同阶段的等离子体具有不同特征。在等离子体发射的前期会产生较强的连续背景光谱, 当电子在连续区、准连续区内或者在连续区与分离能级之间进行跃迁时, 均会发射连续光谱。等离子体发射连续光谱的时间很短, 在开始阶段背景辐射的强度很强(持续时间为1 μs 左右), 随着时间推移, 连续背景光谱的强度迅速衰减, 此时线状光谱开始变窄并成为光谱中的主要贡献(持续时间为10 μs 左右)。定性和定量信息主要通过线状光谱获取, 根据线状光谱的特定波长可以确定其所属元素, 进而确定待测样品中的元素信息; 根据线状光谱积分强度和已知元素含量建立线性相关关系, 进而可以建立定量分析模型来计算待测样品中目标元素的含量。

2.3 实验仪器及参数

该LIBS虚拟仿真系统是在西北大学合成与天然功能分子教育部重点实验室的LIBS仪器基础上研发的。该LIBS实验系统装置(如图2所示)主要包括激光器、光路传输系统、样品台、光纤、光谱仪、延时器和计算机等。其中, 激光器的激发波长为532 nm和1064 nm两个波长可选, 激光能量范围为0–300 mJ, 脉冲宽度为5 ns; 光谱仪的波长范围为200–500 nm, 分辨率为0.07 nm。在LIBS仪器工作过程中, 首先由激光器发射出高能脉冲激光, 经过反射镜和聚焦镜(一般选用平凸透镜, 直径为50 mm)使激光束汇聚在三维位移平台上的样品表面; 其次, 通过烧蚀样品使产生等离子体光辐射信号, 该信号经收光透镜和光纤耦合至光谱仪; 最后, 根据采集的LIBS光谱, 实现被测样品的定性和定量分析。

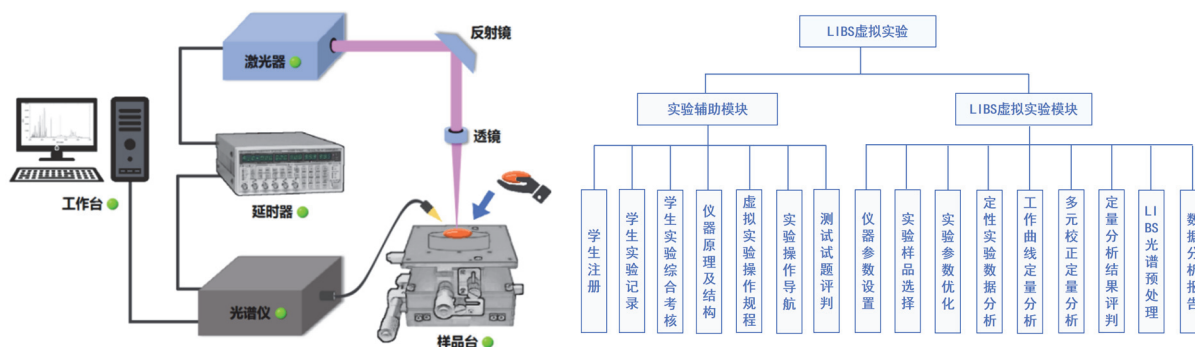


图2 LIBS实验系统装置示意图(左图); LIBS虚拟仿真实验系统功能框图(右图)

在LIBS光谱采集过程中,激光能量、延迟时间、光谱采集角度等实验参数会直接影响LIBS光谱的积分强度和信噪比,因此,LIBS采集参数的优化对LIBS检测具有重要意义^[7,8]。通常借助特征元素的积分强度和信噪比(SNR)来优化LIBS实验参数。

2.4 系统介绍

LIBS虚拟仿真实验系统(如图2所示)包括LIBS虚拟实验模块和LIBS实验辅助模块,其中LIBS实验辅助模块主要包括学生注册登录、学生实验记录、仪器原理及结构介绍、实验操作规程、实验操作导航、测试试题评判和学生实验综合考核等;LIBS虚拟实验模块主要包括开关机、仪器自检、参数设置、实验样品选择、实验参数优化、LIBS光谱采集、定性分析、定量分析虚拟实验交互式操作和数据分析报告等。

2.5 实验材料

该LIBS虚拟仿真系统要求学生掌握LIBS的定性分析和定量分析方法,同时通过虚实结合帮助学生理解LIBS分析原理和掌握仪器操作方法。本实验以陶瓷和稀土合金作为实验材料,虚拟实验过程中所用的LIBS光谱均为该团队科研工作的实际光谱。其中陶瓷样品是一种硅酸盐质材料,是一种重要的工业材料,其检测的主要元素为Si、Mg、Al、Ca和Fe等,不同产地、不同时代的样品化学组成有差异,通过元素组成对陶瓷样品进行定性分析,还可以进一步判别陶瓷的种类、产地和烧造年代等信息。钕铁硼合金是重要的稀土永磁材料,其各组成成分的含量直接关系到相关产品的质量,主要元素包括Nd、Fe、B、Pr、Tb和Dy等,本实验选择稀土钕铁硼合金样品进行元素定量分析。

后续还可以在LIBS虚拟仿真系统中加入其他实验材料,拓展实验对象,提升学生对LIBS分析仪器的理解和应用。

3 实验课程安排及应用

该实验课程内容包括LIBS技术原理、LIBS仪器结构及原理、LIBS定性分析方法、基于标准曲线法和多元校正法的定量分析方法等。该实验包括陶瓷样品的定性分析和钕铁硼合金中微量元素的定量分析两个实验。通过该虚拟仿真实验实现样品处理、光谱采集、仪器参数优化、光谱数据处理等过程,实现了真实LIBS实验的高度仿真。此外,为了更好地达成课程目标,设计了整个实验的教学安排、教学过程管理及学生成绩评价等教学环节,通过虚拟实验系统完成课前预习、实验过程管理、实验结果评价、学生成绩评价等信息的采集与管理,便于进一步改进和完善虚拟实验系统及教学设计,提升教学效果。

3.1 课前预习

LIBS虚拟仿真系统包含了实验教学PPT、文档和操作视频,主要涉及LIBS仪器基本原理、分析方法、仪器结构及各部分功能、仪器操作流程、注意事项及虚拟仪器系统使用手册等内容,还提供了预习思考题,为学生更好地掌握LIBS分析方法提供了丰富多彩的学习资料。课前预习建议安排如

下:

(1) 在正式授课前两周,教师通过线上平台发布预习任务,要求学生学习LIBS技术的相关资料,旨在强化学生的基础知识、提高学生的学习兴趣,帮助学生理解实验内容。

(2) 学生在规定的时间内,通过线上LIBS虚拟仿真系统自主完成课前预习,充分发挥学生的自主学习。通过观看教学视频和学习课件,了解LIBS仪器相关原理和实验操作流程,有利于学生理解LIBS相关原理、掌握LIBS操作技能和熟悉LIBS操作过程中的样品制备、仪器参数及光谱采集等内容。

(3) 布置预习思考题,检查学生课前预习情况,设置在线讨论环节,通过师生线上互动交流,及时了解学生的预习情况,便于老师对课堂教学进行调整优化。

3.2 课堂教学过程

3.2.1 实验内容设计

(1) 陶瓷样品的定性分析实验:了解陶瓷样品特性,明确实验流程,选定实验样品,设置实验测试参数,采集LIBS光谱,完成特征谱线识别,对照美国国家标准与技术研究院(National Institute of Standards and Technology, NIST)的原子光谱数据库数据库,完成定性分析。

(2) 钕铁硼合金中微量元素的定量分析实验:该实验设计完成标准曲线法和多元校正法两种定量分析实验:

① 标准曲线法:选择标准样品(一般选择某元素含量有一定浓度梯度的至少5个不同标准样品),设定实验测试参数(可以根据采集的光谱强度进行优化),采集光谱,选定该元素的特征谱线,根据其强度建立工作曲线;对待测样品进行相同条件测试,采集光谱,选择波长相同的特征谱线,根据所建立的工作曲线对待测样品的特定元素进行定量分析。

② 多元校正法^[9]:利用所有谱线信息,能够获得更加准确的定量分析结果。选择分析样品(一般选择某元素含量有一定浓度梯度的至少10个不同样品),设定实验测试参数,采集不少于50条光谱(1个样品可以采集多个光谱),通过光谱预处理提高其信噪比,选择建模方法(本实验选用偏最小二乘PLS方法),优化模型参数,建立定量分析模型;待测样品采用相同的LIBS实验条件,采集LIBS光谱,采用相同的光谱预处理方法,利用所建立的定量分析模型对待测样品中特定元素的含量进行预测。

3.2.2 实验过程

学生通过注册信息,登录进入LIBS虚拟仿真实验系统,必须在完成课前预习任务后,才能进行实验操作。主要实验过程如下:

(1) 仪器开机。

依次打开虚拟仪器中的激光器、样品台、光谱仪和 workstation 等核心部件的开关,系统自动检查仪器各个部件状态, workstation 展示各部件自检信息, LIBS 虚拟仿真实验系统界面如图3所示。

(2) 陶瓷样品的定性分析。

① 实验样品选择:学生按操作导航进行设定(如图4所示),选择需要测定的陶瓷样品。

② 实验参数设置:实验参数设置模块(如图4所示)主要包括激光能量、采集点数、激发次数、探头距离、光谱分辨率、采集方式、延迟时间等。学生可以根据实际需要,合理设定并优化实验参数。

③ LIBS光谱采集:等待实验样品和LIBS实验参数设定好后,点击“开始实验”按钮采集LIBS光谱。在定性分析实验过程中,通过改变实验参数会得到不同强度的LIBS光谱,学生可以查看采集到的LIBS光谱质量是否符合分析要求,通过实验参数的调整与优化,进而获得高质量的LIBS光谱。

④ 定性分析结果:在菜单中选择定性分析,学生可以对采集到的LIBS光谱进行光谱预处理,以提高信噪比,通过自动寻峰和美国国家标准技术研究所(NIST)原子光谱数据库进行比对,进而显示陶瓷样品的主要元素特征峰和元素归属(如图4所示)。重点学习特征谱线的选取原则与定性分析方法,优先选取积分强度较大的谱峰为分析线,加深学生对LIBS技术定性分析方法的应用和理解。



图3 LIBS分析虚拟仿真实验实验原理(左图)和仪器核心部件(右图)

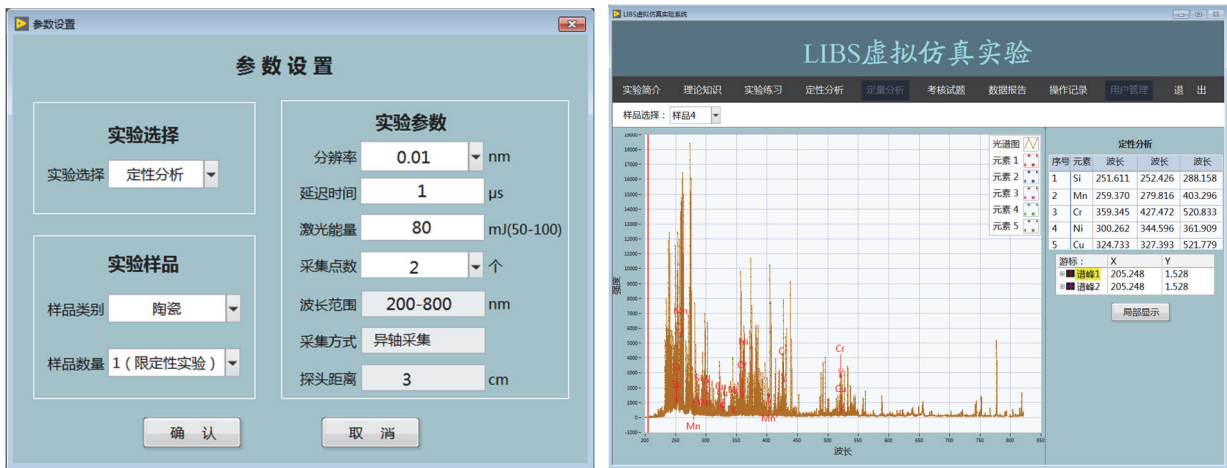


图4 实验参数设置(左图)与定性分析模块(右图)

(3) 钕铁硼合金中微量元素的定量分析(标准曲线法)。

① 实验样品选择：学生按操作导航进行操作(如图5所示)，选择需要测定的钕铁硼样品和样品数量，并将样品集划分为标准样品集(一般选择5个样本)和待测样品集。

② LIBS光谱采集：在确定样品及编组后，根据定量分析要求对实验参数进行设置与优化(如图5所示)，分别对标准样品和待测样品逐一采集LIBS光谱。

③ 标准曲线建立：首先，选择合适的预处理方法完成LIBS光谱预处理；然后，选择待分析元素和对应的特征谱线强度建立定量分析工作曲线(可以给出工作曲线方程和相关系数 R^2)，如图5所示。

④ 定量分析结果：对于待测样品，使用上述相同的数据预处理方法及参数，通过标准曲线计算待测样品该元素的含量。

(4) 钕铁硼合金中微量元素的定量分析实验(多元校正法)。

① 样品选择及光谱采集：操作过程与标准曲线法一致，此处不再详细描述，此处通常建模所需样品数量一般大于10个，并采取多点重复LIBS光谱采集。

② 多元校正模型构建：对应多元校正法的定量分析模块，本实验选择偏最小二乘法(PLS)或随机森林(RF)^[10]为建模方法。具体过程如下：首先，将样品分为校正集和测试集，校正集用于定量分析模型的建立和优化，测试集用于定量分析模型预测能力的验证；然后，考察不同光谱预处理、变量选择和模型参数等条件对定量分析预测性能的影响，并开展建模参数的选择与优化；最后，在最优化的建模条

件参数下，建立最优化的定量分析模型。

③ 定量分析与评价：待测样品的LIBS光谱采用相同的光谱预处理和变量选择处理，并利用建立的定量分析模型对测试集样品中待测元素含量的预测，以相关系数 R^2 、均方根误差(RMSE)和相对预测误差(RPE)作为评价指标。

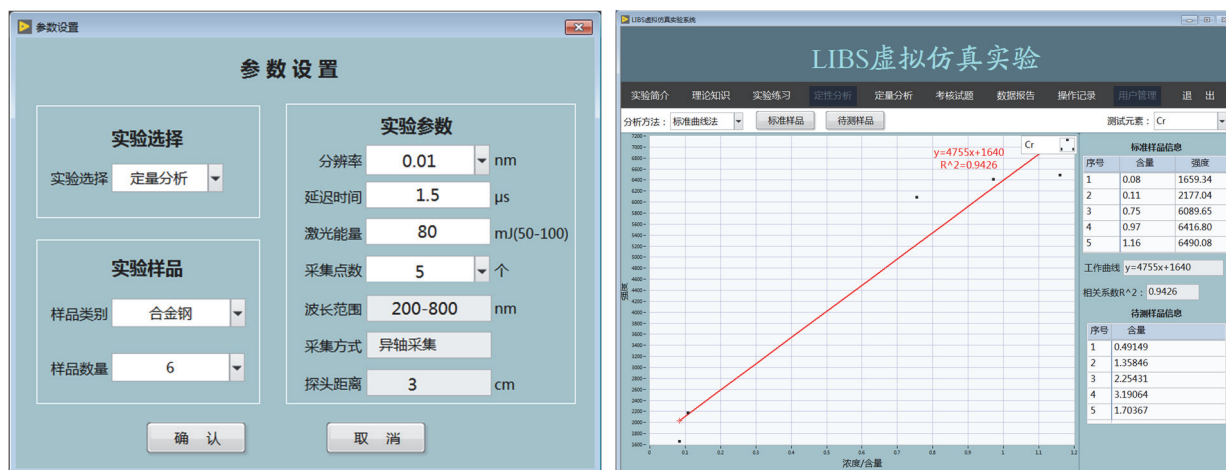


图5 实验参数设置(左图)与定量分析模块(右图)

(5) 实验报告。

LIBS虚拟仿真系统可以根据学生登录账号和实验时间，记录该学生采用的实验方法、实验样品、实验参数、采集的光谱、定性定量分析方法、分析结果等实验过程数据，在完成定性定量分析实验后，可以生成实验报告并保存，同时记录学生预习情况及测试题完成情况，可用于考察学习效果。

3.3 学生成绩评价

学生成绩评价是检验学生实验学习收获的重要环节，也是检验教学成果的必备阶段。虚拟仿真实验完成后，学生需在规定时间内完成实验报告、思考题以及实验总结。LIBS虚拟仿真系统能够跟踪并详细地记录学生的预习情况和实验过程中每一步操作，并能对其进行客观评价。通过课前预习、实验虚拟操作及课后跟踪对学生进行综合考评，其中：(1) 课前预习的评价主要包括在线视频学习、在线虚拟实验、在线预习作业、在线讨论、纸质预习报告等，占比为20%；(2) 实验虚拟操作的评价主要包括实验操作技能、数据记录及处理分析等，占比60%；(3) 课后跟踪的评价主要包括实验报告成绩、思考题和个人总结等的完成情况，占比20%。

4 结语

LIBS分析实验中存在着设备昂贵、实验危险等问题，这阻碍了学生通过自主实验进行LIBS仪器的学习。LIBS虚拟仿真实验突破了传统实验课授课时间、地点、人数的限制，大大节约了实验成本，有效拓展与延伸了传统实验教学，将现代信息技术与实验教学深度融合，对新时代仪器分析实验教学的有效提升起到了积极的推进作用。

该实验通过视频介绍理论知识、测试试题巩固知识，可重复实验操作等多种途径，提升了实验课程学习效果。通过优化整个实验教学过程及课程成绩评价办法，有助于培养学生严谨的科学态度和一丝不苟的科学作风，培养学生的自主创造性和分析解决问题的能力。

参 考 文 献

[1] 李延, 陈三平, 谢钢, 刘春雷, 赵志厚, 谭青山, 赵晓霞, 栾新军. 大学化学, 2021, 36 (5), 2101024.

- [2] 刘刚, 张恒, 马莹, 苑世领, 宋其圣. 大学化学, **2019**, *34* (10), 85.
- [3] 张海波, 刘海燕, 丁琼, 黄驰, 赵发琼, 刘欲文. 大学化学, **2021**, *36* (1), 2006051.
- [4] Wan, X.; Yuan, R. J.; Wang, H. P.; Cheng, Y. L.; Jia, J. J.; Shu, R.; Xu, W. M.; Li, C. H.; Xin, Y. J.; Ma, H.; *et al.* *Anal. Chem.* **2021**, *93* (22), 7970.
- [5] 郑国经. 北京: 化学工业出版社, 2016.
- [6] 习近平在科学家座谈会上的讲话. [2024-02-29]. <http://jhsjk.people.cn/article/31858850>
- [7] Fortes, F. J.; Moros, J.; Lucena, P.; Cabalín, L. M.; Laserna, J. J. *Anal. Chem.* **2013**, *85* (2), 640.
- [8] 孙少华, 高健, 刘田广, 任晓萱, 胡碧涛, 刘作业. 大学物理, **2023**, *42* (1), 14.
- [9] 张莹莹, 海然, 张家良, 魏来, 王晓娜. 实验室研究与探索, **2021**, *40* (6), 169.
- [10] 许禄, 邵学广. 北京: 科学出版社, 2004.