

激光诱导击穿光谱面向锂辉石的快速测量技术

裴宏亮¹, 张嘉旭¹, 林庆宇¹, 周家红², 杨燕婷³, 李强^{2*}, 段忆翔^{1,3*}

(1. 四川大学 机械工程学院, 四川 成都 610065; 2. 赣锋检测咨询服务有限公司, 江西 新余 338000;
3. 成都艾立本科技有限公司, 四川 成都 610930)

摘要: 该文通过构建的激光诱导击穿光谱(LIBS)快速测量系统, 获取了典型锂辉石样品的元素组分信息, 并分析了Li元素的多条特征谱线。实验发现Li I 610.354 nm谱线受基体Ca元素干扰产生“峰值错位”, Li I 670.776 nm谱线则存在明显的自吸收效应。评估后选取Li I 812.623 nm作为定量分析的特征谱线。通过采用全谱总面积归一化方法进行预处理, 有效提升了光谱稳定性, 使光谱信号的相对标准偏差(RSD)降至3.0%以下。定量分析结果显示Li₂O含量与Li谱线强度呈现出较好的线性相关性, 决定系数(R^2)达0.993。验证集样品的预测结果显示, 各样品6次测量值的RSD分别为3.0%、1.1%和1.9%, 总体预测均方根误差(RMSE)为0.062, 测量误差在0.10%以内, 相对测量误差在9.0%以内。实验表明该检测方法具有良好的预测稳定性与准确度, 在矿物样品快速检测和精准定量方面具有巨大潜力, 对于推动矿产资源高效开发及工业绿色转型具有重要意义。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 锂辉石; 基体效应; 绿色分析; 快速检测

中图分类号: O657.38 **文献标识码:** A **文章编号:** 1004-4957(2026)10-0001-06

Laser-induced Breakdown Spectroscopy for the Rapid Detection of Spodumene

PEI Hong-liang¹, ZHANG Jia-xu¹, LIN Qing-yu¹, ZHOU Jia-hong², YANG Yan-ting³,
LI Qiang^{2*}, DUAN Yi-xiang^{1,3*}

(1. School of Mechanical Engineering, Sichuan University, Chengdu 610065, China; 2. Jiangxi Ganfeng Detection Consulting Service Co., Ltd., Xinyu 338000, China; 3. Aliben Science & Technology Co., Ltd., Chengdu 610930, China)

Abstract: With the increasing demand for lithium products, rapid and precise quantitative analysis of spodumene composition is essential for optimizing mineral resource development and reducing industrial energy consumption. As an emerging chemical analysis technique, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) offers significant advantages such as environmental friendliness, rapid, real-time, and in situ multi-element detection. In this study, a rapid LIBS measurement system was developed to obtain the spectra of spodumene samples. Multiple atomic spectral lines of Li were analyzed. The atomic line Li I at 610.354 nm exhibited pronounced “peak shift” due to matrix interference from Ca. While the atomic line of Li I at 670.776 nm suffered from severe self-absorption. Consequently, the Li I line at 812.623 nm was selected as the optimal spectral line for quantitative analysis. To enhance spectral stability, full-spectrum total area normalization was employed, significantly reduced the relative standard deviation (RSD) to below 3.0%. Quantitative analysis revealed a robust linear correlation between Li₂O content and Li line intensity, with a coefficient of determination (R^2) of 0.993. Furthermore, prediction results showed that the RSD values for the six predictions of each sample were 3.0%, 1.1%, and 1.9%, respectively. The overall root-mean-square error (RMSE) was 0.062. The absolute error within 0.10% and the relative error was within 9.0%. These results indicate that the high predictive stability and accuracy of the calibration model, It demonstrates significant potential for rapid detection and precise quantification of mineral samples, holding great importance for promoting the efficient development of mineral resources and advancing green

收稿日期: 2026-02-14; 修回日期: 2026-03-17

基金项目: 国家自然科学基金资助项目(62475174)

* 通讯作者: 段忆翔, 博士, 教授, 研究方向: 光谱高端分析仪器研发, E-mail: yduan@scu.edu.cn
李强, 硕士, 高级工程师, 研究方向: 锂电材料分析, E-mail: 6569357@qq.com

industrial transformation.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; spodumene; matrix effect; green analysis; rapid detection

作为 21 世纪的关键战略资源, 锂(Li)被誉为新时代的“白色石油”, 因其具备极低的密度和优异的电化学性能, 目前被广泛应用于各类现代电子元器件和设备中。近些年来随着全球能源转型的加速, 锂在新能源汽车及大容量储能领域的应用呈爆发式增长, 已成为推动绿色经济发展与科技变革的重要引擎^[1-2]。由于锂元素在自然界中主要以化合物形式存在, 目前最主要的工业生产提纯来自锂辉石(其化学式为 $\text{Li}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2$), 其中高品位精矿的 Li_2O 含量通常在 6.50%~7.50%之间。然而天然锂辉石矿床普遍具有锂含量较低、组分复杂及元素分布不均等特点^[3-4]。因此, 在复杂的矿岩基体中进行精确、快速识别与品位筛选, 对于提升资源勘探效率及保障国家战略矿产安全显得尤为重要。

目前, 行业现行的锂辉石检测标准《YS/T 509.1-2008》主要采用火焰原子吸收光谱法(FAAS), 该方法先对样品进行繁琐的湿法消解前处理, 待样品完全溶解于硫酸介质, 再采用原子吸收光谱仪测量其在空气-乙炔贫燃火焰中的吸光度, 进而确定样品含量^[5-7]。FAAS法虽定量准确度高, 但严重依赖前处理过程, 需消耗氢氟酸、硫酸等高危化学试剂, 不仅导致分析周期长、耗时耗能, 还存在安全隐患及环境污染等问题。因此, 研究并开发一种能够实现锂辉石快速检测与精准定量的新检测方法, 对于促进锂资源高效开发及推动工业绿色转型发展具有重要意义。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术作为一种新兴的化学分析手段, 因具备绿色环保、实时快速、原位、多组分快速检测等显著优势, 已被广泛应用于矿产勘探、冶金分析、环境监测等领域^[8-15]。当前, 针对锂辉石含量的快速检测方法国内外已有相关研究报道, 然而在实际测量中仍存在基体干扰严重、定量分析不准确等问题^[16-17]。基于此, 本研究设计并搭建了一套 LIBS 锂辉石快速检测系统, 获取了 Li 元素谱线的组分信息, 重点分析了 Li 元素不同谱线强度变化的原因, 通过选取合适的目标谱线用于定量分析, 很大程度上排除了基体效应及自吸收效应对定量结果的影响; 同时通过光谱总面积归一化方法提高了光谱数据稳定性; 对不同含量的锂辉石样品进行定量分析, 获得了较好的预测结果。本研究为锂资源的现场快速测量和品位筛选提供了较为有效的解决方案。

1 实验部分

1.1 锂矿石快速测量实验装置

所搭建的 LIBS 锂辉石快速检测系统示意图如图 1 所示。系统采用带有 Q 触发脉冲模式的 Nd:YAG 全固态激光器(成都艾立本科技有限公司, LT02A-LASER)作为等离子体激发光源, 输出波长为 1 064 nm, 脉冲宽度为 10 ns, 工作频率为 1 Hz, 激光能量稳定性 < 0.7%, 单脉冲能量设定为 10 mJ。脉冲激光光束经由反射镜反射和二向色镜后, 通过聚焦透镜($f=40$ mm)垂直聚焦于样品表面, 从而烧蚀样品产生等离子体, 等离子体辐射的光谱信号通过同轴收集系统传输至光栅光谱仪中。光谱仪采用本课题组自研的光栅光谱仪, 波长覆盖范围为 180~960 nm, 光谱分辨率为 0.2 nm, 积分时间可调。为了实现激光脉冲与光谱采集的精确同步, 系统配备数字脉冲延时发生器(Stanford Research Systems, DG535), 与激光器形成同步, 激光光路中设置的光电二极管(Osram Sylvania, SFH203FA)接收到激光信号后输出触发信号至数字脉冲延时发生器, 光栅光谱仪和三维位移控制与延时发生器相连, 可实现激光器、光谱仪与三维位移台的同步控制。本研究中, 三维位移台收到触发信号后通过预设软件控制实现样品的自动移动, 步进速度设定为 1 mm/s。实验对样品中心 10 mm×10 mm 的区域进行扫描, 每个样品采集 100 个探测点的光谱信号, 重复测定 6 次。为获取最佳的光谱信号强度和信噪比, 将光谱仪延时设置为 1.5 μs , 积分时间设定为 1 ms。

1.2 样品制备

本研究共选取 20 个由赣锋检测咨询服务有限公司提供的非洲矿石样品, 其 Li_2O 含量范围为 0.10%~5.30%, 如表 1 所示。样品中 Li_2O 含量由该公司参照行业标准 YS/T 509.1-2008《锂辉石、锂云母精矿化学分析方法第 1 部分氧化锂、氧化钠、氧化钾量的测定 火焰原子吸收光谱法》^[5], 利用 FAAS 测定。由于所有待测样品均为均质粉末, 直接对粉末样品进行烧蚀无法评估基体物理性质(密度、硬

度、反射率等)对光谱信号的影响,同时激发引起的粉尘飞溅易污染收集光路,降低光谱采集效率。因此对所有样品进行标准化压片处理。首先使用恒温干燥箱(绍兴市苏珀仪器有限公司,202-0B)将样品在60℃下干燥2 h,排除不同样品湿度等因素对实验结果的影响。为确保实验条件的一致性和准确性,使用分析天平(sartorius,BSA124S-CW)准确称取(2.000±0.005) g样品粉末。使用自动压片机(江苏益勇仪器设备有限公司,YYD-30S)在22 MPa压力下保压20 s,制备成直径20 mm的圆片状样品。

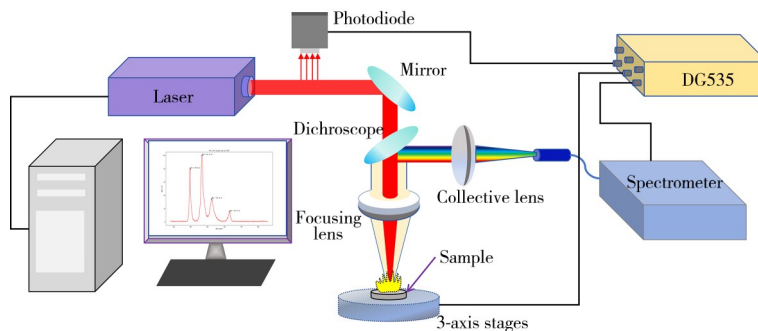


图1 LIBS锂矿石快速检测系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the LIBS experimental setup for measurement of spodumene

为建立并评估 Li_2O 含量的定量分析模型,本研究将20个样品划分为训练集和测试集。首先将20个样品按 Li_2O 含量由低到高进行排序,随后以约15%的比例等间隔抽取3个样品(*S03、*S12、*S16)作为独立测试集,用于评估最终模型的预测泛化能力。其余17个样品作为训练集,用于模型的建立。这种划分方式确保了测试集与训练集的浓度范围完全重合(均在0.10%~5.30%之间),且各数据集内部的浓度梯度分布均匀,能有效避免因数据偏斜导致的模型过拟合或欠拟合。

表1 待测样品中 Li_2O 的含量
Table 1 Li_2O content of the samples

Sample	Contents of Li_2O (%)	Sample	Contents of Li_2O (%)
S01	0.10	S11	2.52
S02	0.12	*S12	2.92
*S03	0.56	S13	3.16
S04	0.62	S14	3.37
S05	0.84	S15	3.83
S06	1.01	*S16	4.19
S07	1.60	S17	4.50
S08	2.06	S18	4.80
S09	2.08	S19	5.15
S10	2.12	S20	5.30

samples *S03, *S12 and *S16 were used as the test set(*S03、*S12、*S16样品所测量光谱作为测试集)

2 结果与讨论

2.1 光谱分析

实验对训练集中17个不同 Li_2O 含量的锂辉石样品进行测量,图2展示了 Li_2O 含量为2.52%锂辉石样品的典型LIBS光谱,可以发现在该实验条件下光谱具有较高的信噪比。通过与NIST原子光谱数据库对比分析发现,获取到锂辉石的基体元素Al I 308.215 nm、Al I 396.152 nm、Si I 288.158 nm和O I 777.194 nm,同时目标元素Li激发出Li I 610.354 nm、Li I 670.776 nm和Li I 812.623 nm等多组特征峰,且均表现出较强的辐射强度。这主要归因于锂元素较低的电离能易被电离和激发,加之上述谱线具有较大的跃迁几率,使其能够维持较强的光谱辐射强度。另外,光谱中同样获取到了明显的Ca I 396.847 nm、Na I 588.995 nm和K I 766.490 nm等杂质元素的发射谱线,表明样品中可能伴生有长石(碱金属矿物)、白云母($\text{KAl}_2(\text{AlSi}_3\text{O}_{10})(\text{OH})_2$)等矿物成分。

为了降低复杂矿物基体效应对定量分析精度的影响,对比分析了不同 Li_2O 含量下Li元素在Li I 610.354 nm、Li I 670.776 nm和Li I 812.623 nm处的谱线。由图3A可知,高含量锂辉石样品(Li_2O 含量3.83%~5.30%)中Li元素的谱线峰值为610.275 nm,极靠近Ca I 610.272 nm处的中心波长,而低含

量样品(Li_2O 含量 0.10%~2.92%)的谱线峰值则“错位”至 610.398 nm, 更接近 Li I 610.354 nm 的理论中心波长。这种明显的“峰值错位”现象(达 0.123 nm)实质上是基体效应与 Ca I 610.272 nm 谱峰共同作用的结果。由于 Ca I 610.272 nm 与目标谱线 Li I 610.354 nm 的波长差仅为 0.082 nm, 受光谱仪分辨率所限, 二者形成了难以分离的重叠峰, 导致观测到的光谱实际上是 Li 和 Ca 元素谱线的混合叠加。在 Li 含量较高时, 等离子体中心 Li 原子所产生的受激辐射被外围大量冷的锂原子所吸收, 在 Li I 610.354 nm 谱线处发生了严重的自吸收效应, 同时高含量的 Li 也会使该谱线达到饱和, 导致谱线强度不再随含量呈线性变化。Ca 元素因含量相对较低未出现明显自吸收, 这使得重叠峰的峰值受 Ca 信号主导而向左偏移, 产生峰值错位进而造成峰面积的计算误差, 影响定标曲线的线性关系。

从图 3B 中可以看出 Li 元素在 670 nm 附近的谱线轮廓较为对称, 未受到基体元素的谱线重叠干扰。同时 Li 元素的谱线强度在低含量时随浓度增加而逐渐升高, 而在高含量时其强度变化不明显, 表明 Li I 670.776 nm 处的谱线强度已达到饱和状态。这归因于该谱线具有较低的电离能, 最先被激发产生, 相对于其他谱线更容易饱和。相比之下, 图 3C 展示的 Li I 812.623 nm 谱线虽强度较低, 但其谱线强度随 Li 浓度的增加逐步增加, 几乎不受基体效应或自吸收效应的影响。该谱线在定量研究中能够有效排除复杂基体的干扰, 有助于提升定标曲线线性度。因此在后续研究中选择采用 Li I 812.623 nm 用于进一步分析。

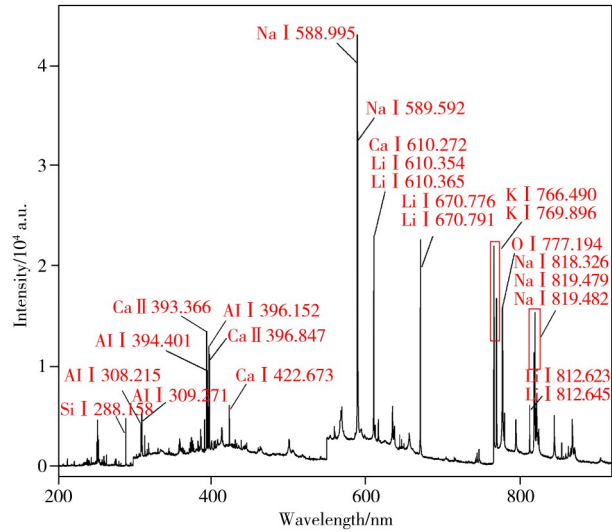


图 2 锂辉石样品的典型 LIBS 光谱图

Fig. 2 Typical spectra of the spodumene sample

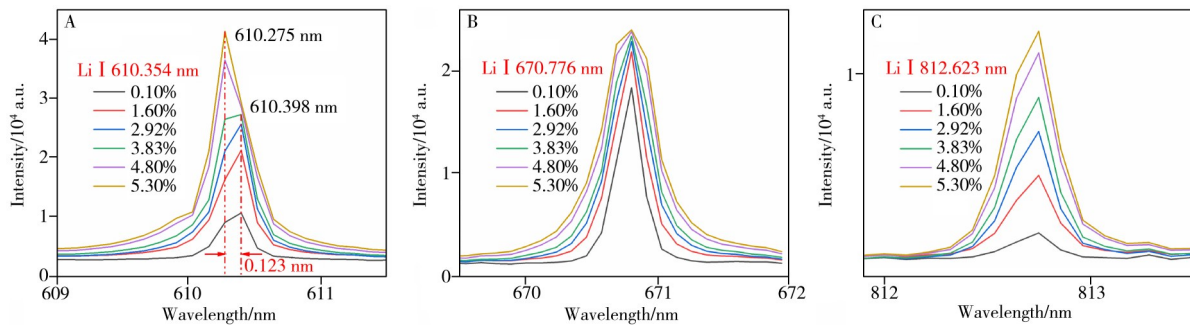


图 3 不同 Li_2O 含量下 Li I 610.354 nm(A)、Li I 670.776 nm(B) 和 Li I 812.623 nm(C) 谱线的典型 LIBS 光谱

Fig. 3 Typical LIBS spectra of Li I 610.354 nm(A), Li I 670.776 nm(B), and Li I 812.623 nm(C) for different Li_2O contents

2.2 归一化处理

由于 LIBS 光谱数据的稳定性极易受矿石复杂基体效应及激光能量波动等因素的干扰, 在固体样品的快速原位测量中, 光谱信号往往呈现出较大的点对点波动。为降低仪器不稳定性及环境干扰等因素对 LIBS 光谱归一化结果的影响, 采用三阶 Savitzky-Golay 平滑滤波器对原始光谱进行降噪和基线校正。之后将基线校正后的光谱逐点除以自身有效信号总面积, 采用光谱总面积归一化方法对原始数据进行预处理, 以提升数据的可靠性。图 4 展示了归一化处理前后各样品 Li I 812.623 nm 谱线强度的相对标准偏差(RSD)分布情况。从图中可以直观地看出, 经过归一化处理所有样品的平均 RSD 值较未处理前显著下降(由 2.3% 降至 1.6%)。同时样品中 RSD 的最大值由归一化前的 3.9% 降至归一化后的 2.5%, 最小值则由 0.94% 降至 0.43%。归一化后所有样品的 RSD 均降低至 3.0% 以内, 表明归一化方法能够有效补偿因激光能量波动等因素产生的随机误差, 显著提升光谱数据稳定性。

2.3 定量分析

为了实现对锂辉石中 Li 元素的定量分析, 将上述 17 个样品的归一化强度作为训练集用于构建定标模型, 采用 Li I 812.623 nm 谱线的归一化强度进行线性拟合, 结果如图 5 所示。结果显示其决定系数 (R^2) 达到 0.993。表明在该浓度范围内, Li 元素的谱线强度与 Li_2O 含量之间具有较好的线性相关性, 能够为后续未知样品的含量预测提供可靠的基础。

将 3 个实际样品用本实验方法分别进行 6 次检测, 结果如表 2 所示。所得 Li_2O 含量分别为 $(0.61 \pm 0.02)\%$ 、 $(2.93 \pm 0.03)\%$ 和 $(4.23 \pm 0.08)\%$, 各样品 6 次测量值的 RSD 分别为 3.0%、1.1% 和 1.9%, 模型的整体均方根误差 (RMSE) 可达 0.062。

为验证检测方法的准确性, 将其与赣锋检测咨询服务有限公司参照行业标准 YS/T 509.1-2008 的测定结果 (Li_2O 含量分别为 0.56%、2.92% 和 4.19%) 进行对比, 如表 3 所示。可以看出结果与其测定值基本完全吻合, 绝对测量误差控制在 0.10% 以内, 相对测量误差在 9.0% 以内。其中测量误差主要来源于激光脉冲能量波动、样品均匀性以及激光对不同样品的烧蚀效率导致的差异。上述结果表明, 该检测方法具有较高的预测准确度和良好的重复性, 能够很好地满足锂辉石含量的快速检测和定量分析需求。

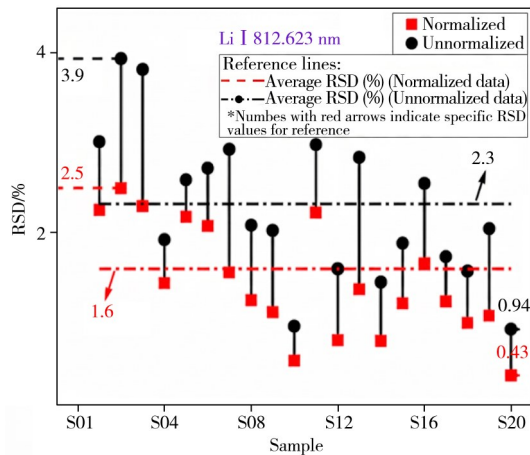


图 4 Li I 812.623 nm 谱线归一化前后的 RSD 对比
Fig. 4 RSD of raw versus normalized of the atomic lines of Li I 812.623 nm

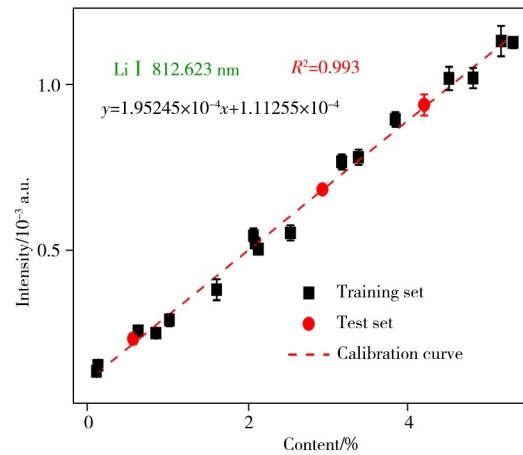


图 5 不同 Li_2O 含量与 Li 元素谱线强度的定标曲线
Fig. 5 Calibration curve of Li line intensities and Li_2O contents

表 2 测量值的相对标准偏差和均方根误差

Table 2 Relative standard deviations and root mean square deviations of the normalized intensities

Sample(content)	Normalized intensity 1	Normalized intensity 1	Normalized intensity 1	Normalized intensity 1	Normalized intensity 1	Normalized intensity 1	RSD/%	RMSE
样品 1(0.56%)	2.31×10^{-4}	2.36×10^{-4}	2.28×10^{-4}	2.30×10^{-4}	2.30×10^{-4}	2.37×10^{-4}	3.0	0.062
样品 2(2.92%)	6.88×10^{-4}	6.77×10^{-4}	6.85×10^{-4}	6.74×10^{-4}	6.90×10^{-4}	6.85×10^{-4}	1.1	
样品 3(4.19%)	9.24×10^{-4}	9.48×10^{-4}	9.45×10^{-4}	9.10×10^{-4}	9.41×10^{-4}	9.49×10^{-4}	1.9	

表 3 LIBS 测量结果的准确度评估

Table 3 Comparison of prediction parameters of the samples

Standard content(%)	Predicted content/%	Absolute error/%	Relative error/%
0.56	0.61 ± 0.02	0.05	8.9
2.92	2.93 ± 0.03	0.01	0.34
4.19	4.23 ± 0.08	0.04	0.95

3 结 论

本研究通过搭建 LIBS 实验系统, 实现了锂辉石含量的快速、精准测量。实验对比了 Li 元素的多条特征谱线, 排除了受基体干扰和自吸收效应影响的谱线, 最终确定 Li I 812.623 nm 作为分析谱线。经光谱总面积归一化预处理后, 光谱数据稳定性得到了显著提高, 样品的 RSD 在 3.0% 以下。基于该谱线构建的定标模型具有良好的线性相关性 ($R^2=0.993$), 验证集各样品测量值的 RSD 分别为 3.0%、1.1% 和 1.9%。样品整体均方根误差仅为 0.062, 证明该检测方法具有较好的稳定性和准确度。研究结果表

明LIBS技术在矿产资源快速定量领域具有广阔的应用前景,可用于支撑矿产资源的规模化开发与绿色工业发展。未来工作将重点围绕在线检测系统开发、多元素基体效应影响机制和精确定量算法等方面展开,进一步推动该技术的工程化应用与智能化发展。

参考文献:

- [1] Di Sotto G, Bianco F, Fiorucci M, Race M, Saroli M. *Sustainable Mater. Technol.*, **2026**, 47: e01871.
- [2] Molina M J, Aragón C, Aguilera J A, Costa-Vera C, Pace D M D. *Atoms*, **2025**, 13(11): 90.
- [3] Li Y Z, Zhang Q, Wen H N, Yang X Z, Lu D W, Wang S M, Xiong J J, Zhang H Y, Fu J J, Liu Q, Jiang G B. *J. Instrum. Anal.* (李允中, 张群, 文昊楠, 杨学志, 陆达伟, 汪帅马, 熊晶晶, 张海燕, 傅建捷, 刘倩, 江桂斌. 分析测试学报), **2025**, 44(8): 1469-1477.
- [4] Mezoued N, Fabre C, Cauzid J, Kim Y, Jatteau M. *Data*, **2025**, 10(3): 40.
- [5] YS/T 509.1-2008. Methods for Chemical Analysis of Spodumene and Lepidolite Concentrates—Part 1: Determination of Lithium Oxide, Sodium Oxide and Potassium Oxide Contents—Flame Atomic Absorption Spectrometric Method. National Standards of the People's Republic of China(锂辉石、锂云母精矿化学分析方法 第1部分: 氧化锂、氧化钠、氧化钾量的测定 火焰原子吸收光谱法. 中华人民共和国国家标准).
- [6] Yao X, Qin L J, Gu Q, Wang H, Ding Z P, Lu Z Q. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (姚洵, 秦立俊, 顾强, 王恒, 丁志平, 卢志琴. 中国无机分析化学), **2025**, 15(10): 1651-1660.
- [7] Li H P, Fan X Y. *Chin. J. Inorg. Anal. Chem.* (李海平, 范晓芸. 中国无机分析化学), **2017**, 7(2): 38-41.
- [8] Xing Y, Li M G, Nian J N, Wang T, Zhou K, Zhang T L, Li H. *J. Instrum. Anal.* (杏艳, 李茂刚, 念娟妮, 王婷, 周奎, 张天龙, 李华. 分析测试学报), **2025**, 44(6): 1115-1122.
- [9] Yu Z N. *J. Instrum. Anal.* (喻正宁. 分析测试学报), **2026**, 45(2): 461-462.
- [10] Huang Z X, He T L, Guo X, Chen D. *J. Instrum. Anal.* (黄志轩, 何天伦, 郭祥, 陈达. 分析测试学报), **2024**, 43(7): 1032-1038.
- [11] Rao Y, Dai J X, Chen S, Yang Y T, Fan Q W, Duan Y X. *Chin. J. Anal. Chem.* (饶宇, 代渐雄, 陈莎, 杨燕婷, 樊庆文, 段忆翔. 分析化学), **2024**, 52(10): 1544-1552.
- [12] Ghani J, Bisciotti A, Bianchini G, Tassinari R, Iezzi G, Radica F, Cruciani G. *Spectrochim. Acta B*, **2026**, 238 (10745): 8.
- [13] Ren W X, Yang L, Zhao H, Wang Y M, Huang D, Dai X H, Lin Q Y, Duan Y X. *Chin. J. Anal. Chem.* (任文心, 杨亮, 赵韩, 王奕朦, 黄达, 戴鑫华, 林庆宇, 段忆翔. 分析化学), **2024**, 52(4): 559-565.
- [14] Li N, Nishi N, Zheng R E, Sakka T. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2021**, 36(2): 345-351.
- [15] Li N, Guo J J, Song J J, Ye W Q, Lu Y, Tian Y, Zheng R E. *J. Anal. At. Spectrom.*, **2021**, 36(12): 2660-2668.
- [16] Fu H B, Wu B, Wang H D, Zhang M Y, Zhang Z R. *Spectrosc. Spectral Anal.* (付洪波, 吴边, 王华东, 张梦阳, 张志荣. 光谱学与光谱分析), **2022**, 42(11): 3489-3493.
- [17] Yu X, Jiang Y F, Qi H X, Han J H, Chen A M, Jin M X. *Spectrochim. Acta*, **2025**: 107445.

(责任编辑: 盛文彦)