

等离子体温度和谱线强度综合校准的CF-LIBS定量分析合金成分

张雷, 赵书霞, 孙颖, 尹王保, 董磊, 马维光, 肖连团 and 贾锁堂

Citation: 中国科学: 物理学 力学 天文学 **48**, 014201 (2018); doi: 10.1360/SSPMA2017-00221

View online: <http://engine.scichina.com/doi/10.1360/SSPMA2017-00221>

View Table of Contents: <http://engine.scichina.com/publisher/scp/journal/SSPMA/48/1>

Published by the [《中国科学》杂志社](#)

Articles you may be interested in

[非晶态合金的稳定性](#)

中国科学A辑: 数学 物理学 天文学 技术科学 **22**, 1212 (1992);

[惯性约束聚变等离子体的光谱诊断\(I\)](#)

中国科学G辑: 物理学 力学 天文学 **39**, 43 (2009);

[CsCl添加剂对激光诱导土壤等离子体辐射强度的影响](#)

科学通报 **56**, 299 (2011);

[基于光谱峰谷沿匹配的荧光光谱定量分析方法](#)

中国科学: 技术科学 **40**, 1345 (2010);

[石英纤维增强氧化硅复合材料与因瓦合金的钎焊接头界面组织及性能研究](#)

科学通报 **55**, 2051 (2010);

等离子体温度和谱线强度综合校准的CF-LIBS定量分析合金成分

张雷^{1,2}, 赵书霞¹, 孙颖¹, 尹王保^{1,2*}, 董磊^{1,2}, 马维光^{1,2}, 肖连团^{1,2}, 贾锁堂^{1,2}

1. 山西大学量子光学与光量子器件国家重点实验室, 山西大学激光光谱研究所, 太原 030006;

2. 山西大学极端光学协同创新中心, 太原 030006

*联系人, E-mail: k1226@sxu.edu.cn

收稿日期: 2017-08-17; 接受日期: 2017-10-23; 网络出版日期: 2017-11-06

国家重点基础研究发展计划(编号: 2017YFA0304203)、国家自然科学基金(编号: 61775125, 61475093, 61378047, 11434007)、长江学者和创新团队发展计划(编号: IRT13076)和山西省重大科技专项(编号: MD2016-01)资助项目

摘要 合金成分直接决定其机械性能和应用领域, 对合金中各元素含量的准确、快速检测, 对于冶金生产质量控制和材料分类意义重大。本文提出了一种基于等离子体温度和谱线强度综合校准的自由定标激光诱导击穿光谱(CF-LIBS)定量分析方法, 选用一个与待测样品基质相同的标准样品, 通过二阶迭代计算来对比不同等离子体温度和谱线强度校准系数所对应的元素含量标准误差和, 寻找最小标准误差和, 优化等离子体温度和次量元素谱线强度校准系数, 从而建立定量分析模型, 实现对待测样品中主次量元素含量的精确定量分析。基于铜铅合金的检测结果表明, 本方法对样品中主量元素Cu, Zn和次量元素Pb的相对测量误差分别为4.4%, 6.2%和17.7%, 远优于常规CF-LIBS方法。本文提出的新方法有助于推进CF-LIBS技术在冶金生产质量监控和材料鉴别分类中的应用。

关键词 自由定标激光诱导击穿光谱, 元素定量分析, 综合校准

PACS: 52.38.Mf, 42.62.Fi, 81.70.Jb, 52.25.Tx

1 引言

目前国际上对合金成分进行检测的通用方法有光电直读光谱法、X射线荧光法、电感耦合等离子体原子发射光谱法以及火焰原子吸收光谱法等, 但这类方法在测量时需要对样品进行碾碎、磨细或表面抛光等预处理, 因此耗时长且过程繁琐。激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)是一

种利用脉冲激光激发样品所产生的发射光谱来分析元素组成及含量的检测技术, 具有无需样品预处理、测量速度快、多元素同时分析等优势, 因此已被广泛应用于煤质在线检测^[1]、岩石岩性识别^[2]、土壤重金属污染检测^[3]、火星矿物成分分析^[4]等领域。然而, 由于LIBS通常需要几十个甚至数百个标准样品进行定标建模^[5-7], 从而限制了其大范围应用。

自由定标激光诱导击穿光谱(Calibration-free LIBS,

引用格式: 张雷, 赵书霞, 孙颖, 等. 等离子体温度和谱线强度综合校准的CF-LIBS定量分析合金成分. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2018, 48: 014201
Zhang L, Zhao S X, Sun Y, et al. Quantitative CF-LIBS analysis of alloys via comprehensive calibration of plasma temperature and spectral intensity (in Chinese). Sci Sin-Phys Mech Astron, 2018, 48: 014201, doi: [10.1360/SSPMA2017-00221](https://doi.org/10.1360/SSPMA2017-00221)

CF-LIBS)是1999年由Ciucci等人^[8]提出的一种基于激光等离子体局部热平衡态的测量方法^[9], 具有无需或只需极少数标准样品即可对样品元素进行定量分析的独特优势. 目前, CF-LIBS方法已经应用于古文物鉴定^[10]、陨石分析^[11]、铜合金分析^[12]、钢渣分析^[13]等诸多领域, 虽然能够实现无标样检测, 但因等离子体温度及谱线绝对强度值的计算精度较差, 该常规CF-LIBS方法对样品主量元素的相对测量误差高达20%. 对此人们也提出了各种解决方法, 如Gaudiuso等人^[14]通过对比在不同等离子体温度下元素的CF-LIBS预测值和标准值, 求得最佳的等离子体温度, 由此对Sn元素的平均相对测量误差为13.5%; Aguilera等人^[15]通过分析等离子体不同区域的线型, 认为距等离子体中心为 $r=0.4$ mm时所测的谱线强度最接近实际值, 由此对Fe元素的相对测量误差为13%. 可见, 通过优化等离子体温度或谱线强度能够明显改善CF-LIBS的定量分析精度.

本文提出了一种基于迭代计算的等离子体温度和谱线强度综合校准CF-LIBS定量分析方法, 利用一个与待测铜铅合金样品基质相同的铜铅合金标准样品(其中主量元素为Cu和Zn, 次量元素为Pb), 通过迭代计算, 求出标准等离子体温度和次量元素Pb的谱线校准系数, 从而实现对铜铅合金中Cu, Zn, Pb 3种元素含量的精确检测.

2 实验

本实验所采用的CF-LIBS装置如图1所示, 主要由脉冲激光器、样品室、光栅光谱仪、像增强探测器(Intensified CCD, ICCD)、计算机等组成. 调Q式Nd: YAG激光器(型号: InnoLas sl-100, 波长为1064 nm, 重复频率为10 Hz, 脉冲能量为100 mJ), 水平出射的脉冲激光聚焦(焦距为800 mm)后进入样品室(型号: LTB LIPSSpector), 再经45°全反镜反射后聚焦于样品表面, 激发产生等离子体; 等离子体荧光由反射凹面镜收集后, 会聚至芯径为200 μm的全硅光纤内并导入到光栅光谱仪(型号: Princeton Instruments SP-2750, 波长范围为200–370 nm, 分辨率为0.1 nm)中, 光栅分光后由ICCD(型号: Princeton Instruments PI-MAX4-1024i, 延时为2 μs, 门宽为500 ns)进行光电转换; 所获光谱数据由USB线传入计算机中进行定量分析. 其中, 样品

放置于电控XYZ三维平移台上, 脉冲激光对样品表面进行11×11矩阵扫描, 扫描单点直径为300 μm, 相邻扫描点间隔为1 mm. 扫描单点直径的测量方法为在样品上表面位置处放置黑色相纸, 由低重复频率的5个激光脉冲分别烧蚀相纸的不同位置产生5个斑点, 利用读数显微镜(型号: JC-10, 精度为±0.01 mm)测量所有斑点直径后求其均值; 为了精确定位脉冲激光聚焦点及样品表面扫描点的位置, 样品室中装有高分辨率的互补金属氧化物半导体(Complementary Metal Oxide Semiconductor, CMOS)监测相机和中心波长为635 nm的红光指示激光器.

实验中采用了3个直径为38 mm、高22 mm的圆柱形铜铅合金样品, 其元素组成及含量列于表1中. 其中, ZBY910样品被作为标准样品用于确定CF-LIBS的模型参数, 其他两个样品则作为待测样品用于验证所建模型的定量分析精度.

3 建模方法

本文提出的等离子体温度和谱线强度综合校准

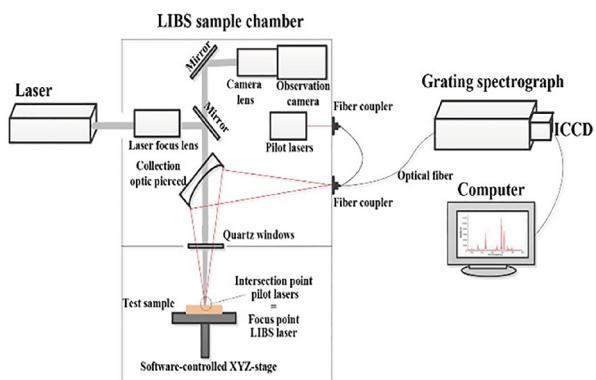


图1 (网络版彩图)自由定标激光诱导击穿光谱实验装置
Figure 1 (Color online) Experimental setup for CF-LIBS.

表1 实验所用标准样品的元素成分

Table 1 Element contents of standard samples in this work

元素成分	标准样品		待测样品
	ZBY910	ZBY908B	ZBY907
Cu (%)	57.09	59.49	60.79
Pb (%)	1.74	1.83	35.97
Zn (%)	41.11	38.6	3.15
其他 (%)	0.06	0.08	0.09

的CF-LIBS定量分析方法分为以下3个步骤.

(1) 确定等离子体温度范围. 选用一个与待测样品有相同基质的标准样品, 利用其等离子体光谱中所有元素的原子谱线结合Boltzmann平面法, 分别计算出各元素*i*对应的等离子体温度 T_i , 并通过综合比较, 给出温度 T 的变化范围(T_{\min} , T_{\max}).

(2) 求最优等离子体温度和谱线强度校准系数. 元素*i*的相对原子数密度 N_i^I 可表示为

$$N_i^I = \frac{FI_i Z_i^I \lambda_i}{g_i A_i h c} \exp\left(\frac{E_i}{kT}\right), \quad (1)$$

其中, F 为与光学实验系统相关的实验参数, I_i 为谱线的发射强度, Z_i^I 为原子的配分函数, g_i 为上能级简并度, A_i 为Einstein发射系数, h 为普朗克常量, λ_i 为发射谱线波长, c 为真空光速, E_i 为上能级能量, k 为Boltzmann常量.

元素*i*的相对离子数密度 N_i^{II} 可表示为

$$N_i^{II} = 2 \frac{N_e^I Z_i^{II}}{N_e Z_i^I} \left(\frac{2\pi m_e k T}{h^2} \right)^{\frac{3}{2}} \exp\left(\frac{E_i}{kT}\right), \quad (2)$$

其中, Z_i^{II} 为元素*i*离子的配分函数, m_e 为电子质量, N_e 为电子数密度.

元素*i*的质量 M_i 可表示为

$$M_i = m_i (N_i^{II} + N_i^I), \quad (3)$$

其中, m_i 为摩尔质量.

元素*i*的含量百分比 C_i 可以被表达为

$$C_i = \frac{M_i}{\sum M_i + (\alpha - 1)M_n}, \quad (4)$$

其中, α 为次量元素*n*的谱线强度校准系数.

求得样品中各元素含量后, 通过下式来计算标准样品中所有元素的绝对误差和 δ :

$$\delta = |C_1 - C_{10}| + |C_2 - C_{20}| + \dots + |C_i - C_{i0}|, \quad (5)$$

其中, C_i 和 C_{i0} 分别为标准样品中元素*i*含量的预测值和真实值.

实际计算时, 首先根据式(1)和(2), 以 ΔT 为步长, 迭代计算不同温度 T 时元素*i*的相对原子数密度 N_i^I 和相对离子数密度 N_i^{II} ; 然后以 $\Delta\alpha$ 为步长, 根据式(3)和(4)迭代计算不同强度校准系数 α 时元素*i*的含量 C_i ; 再根据式(5)求出标准样品中所有元素的绝对误差和 δ ; 最

后对函数 $\delta(T, \alpha)$ 进行3D作图, 最小 δ 值对应的即为最优等离子体温度 T^* 和谱线强度校准系数 α^* .

(3) 对待测样品的定量分析. 将所获参数 T^* 和 α^* 代入式(1)–(4)中, 即建立了综合校准等离子体温度和谱线强度的CF-LIBS定量分析模型, 将待测样品的光谱数据代入, 即可计算出待测样品中各元素的含量.

4 结果与讨论

4.1 确定等离子体温度范围

图2为本实验所测ZBY910铜铅合金标准样品的典型等离子体光谱, 图中对Cu, Zn, Pb元素的多条主要发射谱线进行了标注. 这里利用表2中所示6条Cu I线和5条Pb I线进行Boltzmann平面作图(图3), 并由各拟合线斜率计算了相应的等离子体温度. 由图3可见, 同一样品中不同元素求得的等离子体温度明显不同, Cu I线的等离子体温度要比Pb I线的偏高, 综合二者可确定实验中所激发等离子体的温度范围为5000–10000 K.

4.2 求最优等离子体温度和谱线强度校准系数

以ZBY910样品为标准样品, 根据式(1)和(2), 分别以 $\Delta T = 10$ K和 $\Delta\alpha = 0.01$ 为步长, 迭代计算了 5000 K< T < 10000 K, $0 < \alpha < 1$ 范围内各元素含量及所有元素的绝对误差之和. 这里, 参数 α 用于校准谱线自吸收效应、非局部热平衡态、等离子体非均匀空间分

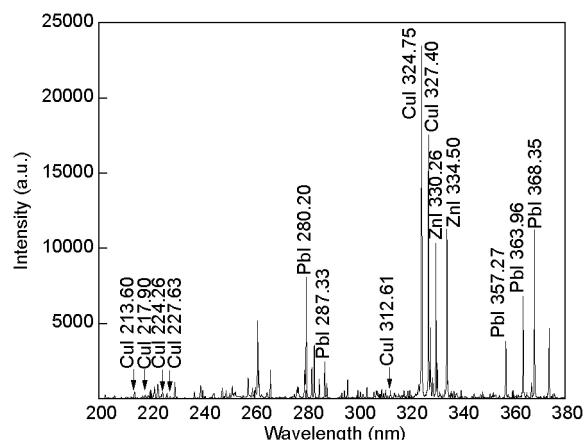
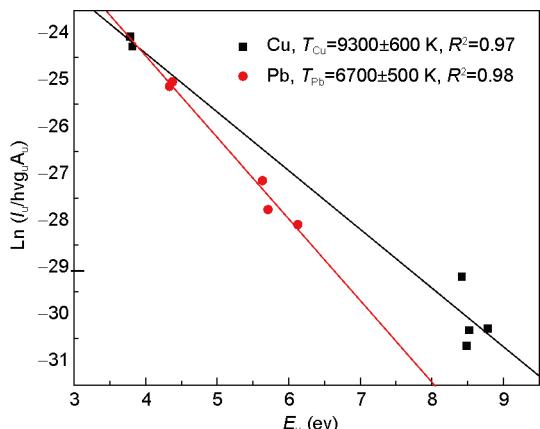
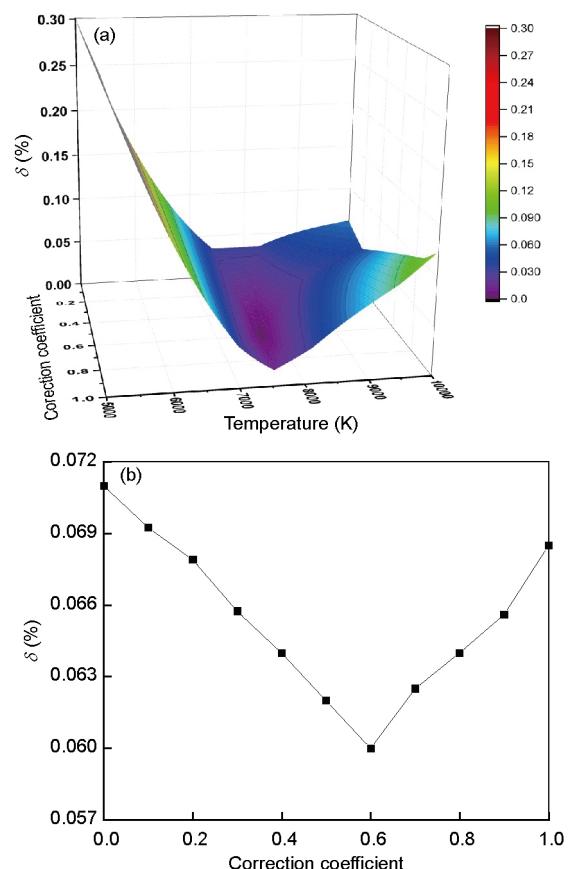


表2 用于计算等离子体温度和定量分析的原子谱线参数(λ, A, E, g)**Table 2** Spectroscopic parameters (λ, A, E, g) of atomic lines for plasma temperature calculation and quantitative analysis

元素谱线	λ (nm)	A ($\times 10^8$)	E (eV)	g
Cu I	213.60	4.671	8.52	9
	219.23	3.266	8.49	7
	224.26	2.675	8.78	7
	312.61	0.762	8.80	4
	324.75	1.370	3.82	4
	327.40	1.361	3.79	2
Pb I	217.00	1.836	5.71	3
	280.20	1.600	5.74	7
	282.32	0.304	5.71	5
	283.31	0.592	4.38	3
	368.35	1.704	4.33	1
Zn I	330.26	1.070	7.78	5
	334.50	1.500	7.78	7

**图3** (网络版彩图) 标准样品ZBY910中Cu, Pb元素的Boltzmann平面**Figure 3** (Color online) Boltzmann plots of Pb and Cu for the standard sample ZBY910.

布等引起的测量误差。同时,为了进一步削弱谱线的自吸收效应影响,实验中选择了自吸收效应较小的Cu I 312.61 nm, Zn I 330.26 nm和Pb I 280.20 nm 3条谱线作为特征分析线。图4(a)为对标准样品ZBY910进行迭代计算所获得的 $\delta(T, \alpha)$ 函数的3D图。由图4可知,所有元素的标准误差和最小值为 $\delta=0.06$,此时对应的最优参数为 $T^*=7710$ K和 $\alpha^*=0.61$ 。为了直观展示,图4(b)为 $T^*=7710$ K时, $\delta(T, \alpha)$ 函数3D图的纵截面图。

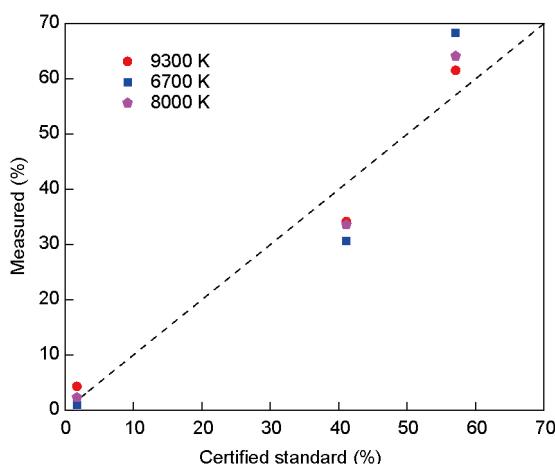
**图4** (网络版彩图)(a) ZBY910标准样品的 $\delta(T, \alpha)$ 函数3D图;(b) $T^*=7710$ K时, $\delta(T, \alpha)$ 函数3D图的截面图**Figure 4** (Color online) (a) 3D plot of function $\delta(T, \alpha)$ for the standard samples ZBY910; (b) the cross section of the 3D plot of $\delta(T, \alpha)$ at $T^*=7710$ K.

4.3 待测样品的定量分析

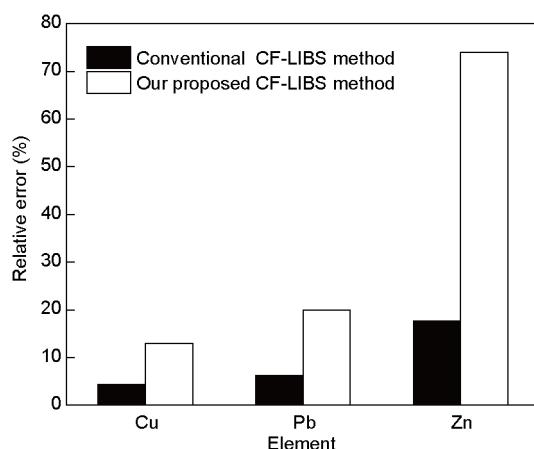
将所获最优参数 $T^*=7710$ K和 $\alpha^*=0.61$ 代入式(1)-(4)中,即建立了综合校准等离子体温度和谱线强度的CF-LIBS定量分析模型。为了检验该模型的测量精度,对待测样品ZBY908B和ZBY907中的Cu, Zn, Pb元素含量进行了测量,结果列于表3中。由表3可见,对Cu, Zn, Pb的平均相对测量误差分别为4.4%, 6.2%和17.7%。作为对比,实验中也利用常规CF-LIBS进行了定量分析,即参与定量分析的等离子温度为多个元素所求等离子体温度的均值。以ZBY910样品为例,由Cu, Pb元素所作Boltzmann平面求得的等离子体温度和平均温度值分别为9300, 6700和8000 K,基于该些温度值所计算出的元素含量与标准值的对比如图5所示。可见,不同温度所预测的定量分析结果差异较大,其中

表3 标准样品ZBY908B和ZBY907样品中Cu, Pb, Zn元素的测量值与标准值的对比**Table 3** A comparison between the measured contents and the certified standards for Cu, Pb, and Zn of samples ZBY908B and ZBY907

标准样品	Cu (%)	Zn (%)	Pb (%)
ZBY908B	标准值	59.49	38.60
	测量值	62.0	35.6
	相对误差	4.2	7.8
ZBY907	标准值	60.79	35.97
	测量值	63.6	34.3
	相对误差	4.6	4.6
平均相对误差		4.4	6.2
		17.7	

**图5** (网络版彩图)不同等离子体温度时常规CF-LIBS方法所测ZBY910样品中Cu, Pb, Zn元素含量与标准值的对比
Figure 5 (Color online) The measured contents for Cu, Pb, and Zn of sample ZBY910 at different plasma temperatures using the conventional CF-LIBS method compared to the certified standards.

基于平均温度的预测结果与标准值最为接近, 此时Cu, Zn, Pb的相对测量误差分别为13%, 20%, 74%。同时, 这里分别计算了利用常规CF-LIBS方法和本方法对ZBY910样品中各元素对应的相对误差, 对比结果如图6所示。由图6可见, 常规CF-LIBS方法的测量精度明显低于本文所提出的方法, 这可能是由于常规CF-LIBS计算中所使用的等离子体温度和谱线强度的

**图6** 常规CF-LIBS方法与本方法对ZBY910样品相对测量误差的对比**Figure 6** Comparison of the standard measurement errors between the conventional and the proposed CF-LIBS methods for the sample ZBY910.

不精确造成的, 这也证明本方法对等离子体温度和谱线强度所进行的校准是有效的。

5 结论

本文提出了一种基于迭代计算的等离子体温度和谱线强度综合校准CF-LIBS定量分析方法, 该方法采用一个与待测样品基质相同的标准样品, 通过二阶迭代计算对比不同等离子体温度和谱线强度校准系数所对应的元素含量标准误差和, 寻找最小标准误差和达到等离子体温度和谱线强度校准系数的最优化, 从而建立定量分析模型, 实现对待测样品中主次量元素的精确定量分析。对铜铅合金的检测结果表明, 相比于常规CF-LIBS方法, 本文所提出的方法对样品中Cu, Zn, Pb的相对测量误差由13%, 20%, 74%降低至4.4%, 6.2%, 17.7%, 不仅大幅改善了CF-LIBS的测量精度, 而且能够同时确保对合金样品中主次量元素的测量精度。本文提出的新方法有助于推进CF-LIBS技术在冶金生产质量监控和材料鉴别分类中的应用。

参考文献

- Yuan T, Wang Z, Lui S L, et al. Coal property analysis using laser-induced breakdown spectroscopy. *J Anal At Spectr*, 2013, 28: 1045–1053
- Chen X L, Dong F Z, Tao G Q, et al. Fast lithology identification by laser-induced breakdown spectroscopy (in Chinese). *Chin J Lasers*, 2013, 40: 1245001-1 [陈兴龙, 董凤忠, 陶国强, 等. 激光诱导击穿光谱在地质录井岩性快速识别中的应用. 中国激光, 2013, 40: 1245001-1]

- 3 Lu C P, Liu W Q, Zhao N J, et al. Quantitative analysis of chrome in soil samples using laser-induced breakdown spectroscopy (in Chinese). *Acta Phys Sin*, 2011, 60: 045206 [鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 土壤重金属铬元素的激光诱导击穿光谱定量分析研究. 物理学报, 2011, 60: 045206]
- 4 Colao F, Fantoni R, Lazić V, et al. Investigation of LIBS feasibility for *in situ* planetary exploration: An analysis on Martian rock analogues. *Planet Space Sci*, 2004, 52: 117–123
- 5 Zhang L, Ma W, Dong L, et al. Development of an apparatus for on-line analysis of unburned carbon in fly ash using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). *Appl Spectrosc*, 2011, 65: 790–796
- 6 Zhang L, Gong Y, Li Y, et al. Development of a coal quality analyzer for application to power plants based on laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim Acta Part B*, 2015, 113: 167–173
- 7 Zhang L, Yin W, Dong L, et al. Stability enhanced online powdery cement raw materials quality monitoring using laser-induced breakdown spectroscopy. *IEEE Photon J*, 2017, 9: 1–10
- 8 Ciucci A, Corsi M, Palleschi V, et al. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy. *Appl Spectrosc*, 1999, 53: 960–964
- 9 Corsi M, Palleschi V, Salvetti A, et al. Making LIBS quantitative: A critical review of the current approaches to the problem. *Res Adv Appl Spectrosc*, 2000, 1: 41–47
- 10 Tzortzakis S, Anglos D, Gray D. Ultraviolet laser filaments for remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) analysis: Applications in cultural heritage monitoring. *Opt Lett*, 2006, 31: 1139–1141
- 11 Dell'Aglio M, De Giacomo A, Gaudiussi R, et al. Laser induced breakdown spectroscopy applications to meteorites: Chemical analysis and composition profiles. *Geochim Cosmochim Acta*, 2010, 74: 7329–7339
- 12 Burakov V S, Raikov S N. Quantitative analysis of alloys and glasses by a calibration-free method using laser-induced breakdown spectroscopy. *Spectrochim Acta Part B*, 2007, 62: 217–223
- 13 Kolmhofer P J, Eschlbock-Fuchs S, Huber N, et al. Calibration-free analysis of steel slag by laser-induced breakdown spectroscopy with combined UV and VIS spectra. *Spectrochim Acta Part B*, 2015, 106: 67–74
- 14 Gaudiussi R, Dell'Aglio M, De Pascale O, et al. Laser-induced plasma analysis of copper alloys based on local thermodynamic equilibrium: An alternative approach to plasma temperature determination and archeometric applications. *Spectrochim Acta Part B*, 2012, 74–75: 38–45
- 15 Aguilera J A, Aragón C, Cristoforetti G, et al. Application of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy to radially resolved spectra from a copper-based alloy laser-induced plasma. *Spectrochim Acta Part B*, 2009, 64: 685–689

Quantitative CF-LIBS analysis of alloys via comprehensive calibration of plasma temperature and spectral intensity

ZHANG Lei^{1,2}, ZHAO ShuXia¹, SUN Ying¹, YIN WangBao^{1,2*}, DONG Lei^{1,2},
MA WeiGuang^{1,2}, XIAO LianTuan^{1,2} & JIA SuoTang^{1,2}

¹ State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices,

Institute of Laser Spectroscopy, Shanxi University, Taiyuan 030006, China;

² Collaborative Innovation Center of Extreme Optics, Shanxi University, Taiyuan 030006, China

The chemical composition of alloys directly determines their mechanical behaviors and application fields. Accurate and rapid analysis of each element in alloys plays a key role in metallurgy quality control and material classification processes. A quantitative calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy (CF-LIBS) analysis method, which carries out comprehensive calibration of plasma temperature and spectral intensity by using a second-order iterative algorithm and a similar matrix standard sample, is proposed to compare the standard errors that correspond to various plasma temperatures and calibration coefficients. Once the minimal standard error is found, we can optimize both the plasma temperature and the calibration coefficient of the minor element emission line, and establish the quantitative analysis model to realize accurate elemental composition measurements. In our experiments, the ZBY910 copper-lead alloy is selected to be the standard sample. Here, 6 Cu I lines and 5 Pb I lines are utilized to draw the Boltzmann plots, and the plasma temperature is predicted to be in the range of 5000–10000 K. Experimental results show that, the optimal plasma temperature and correction coefficient are found to be 7710 K and 0.61, respectively, as the standard error reaches its minimum of 0.06. Compared to conventional CF-LIBS analysis, the relative errors for major elements Cu and Zn and minor element Pb in the samples have been reduced from 13%, 20%, and 74% to 4.4%, 6.2%, and 17.7%, respectively, which are much superior to those of the conventional CF-LIBS method. This new method has greatly improved the quantitative analysis accuracy of CF-LIBS and realized more accurate measurement of both major and minor elements in alloy samples. It is expected to promote the application of CF-LIBS technology in fields such as metallurgical quality monitoring, material identification, classification, etc.

calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy, quantitative elemental analysis, comprehensive calibration

PACS: 52.38.Mf, 42.62.Fi, 81.70.Jb, 52.25.Tx

doi: [10.1360/SSPMA2017-00221](https://doi.org/10.1360/SSPMA2017-00221)