

基于温度迭代校正自吸收效应的激光 诱导击穿光谱定量分析方法*

侯佳佳 张大成[†] 冯中琦 朱江峰

(西安电子科技大学光电工程学院, 西安 710071)

(2023年9月21日收到; 2023年11月20日收到修改稿)

激光诱导击穿光谱 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 是一种理想的实时在线检测合金中微量元素的方法. 然而在激光诱导击穿产生的高密度等离子体中, 自吸收通常是一种不希望出现的效应, 它降低了谱线的真实强度, 使谱线强度随目标物质含量增长呈非线性, 从而严重影响对目标中元素含量测量的准确性. 本文提出了一种基于温度迭代校正自吸收效应的方法, 借助等离子体热平衡辐射模型, 对等离子体电子温度 (T) 和辐射粒子数密度乘以吸收路径长度 (NI) 这两个参数进行迭代计算和校正, 消除自吸收对谱线强度的影响, 最终提高定量分析的准确性. 对合金钢样品中 Mn 元素的实验测量结果表明, 该方法有效地提高了 Boltzmann 平面图的线性度及元素含量的测量精度. 该方法模型简单, 计算效率高, 且与 Stark 展宽系数的可用性和准确性无关, 可以直接获得辐射粒子数密度和吸收路径长度参数, 因此在提高 LIBS 定量分析能力的同时, 还可以实现对等离子体状态的诊断.

关键词: 激光诱导击穿光谱, 自吸收, 温度迭代校正, 定量分析

PACS: 42.62.Fi, 52.38.Mf, 52.50.Jm

DOI: 10.7498/aps.73.20231541

1 引言

由于激光诱导击穿光谱 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 技术具有分析速度快、多元素同时检测、无需样品制备、可原位和非接触测量等优点, 因此已被作为一种理想的物质元素实时在线检测方法^[1-7]. 然而, 在 LIBS 产生的高密度等离子体中存在自吸收效应, 该效应不仅降低了被测元素谱线的真实强度, 增加了其谱线宽度, 也会影响等离子体的表征参数, 从而影响最终定量分析的准确度和检测限 (limit of detection, LOD)^[8,9]. 为了削弱自吸收的不利影响, 国内外提出了许多自吸收的校正和消除方法, 常见的有生长曲线 (curve

of growth, COG) 法、自吸收系数校正法、等离子体建模法、内标参考线校正法、激光/微波辅助激发法等. 例如, Aguilera 等^[10] 使用 COG 方法探索了等离子体的空间不均匀性和时间演化特性, 并在等离子体的各个空间区域和演化阶段消除了不同程度的自吸收引起的定标曲线的饱和. Mansour^[11] 通过分析谱线与光学薄 H_{α} 线的电子数密度比, 校正了铝原子谱线的自吸收效应, 将电子温度值从 1.407—1.255 eV 校正至更准确的 1.283—0.896 eV. Gornushkin^[12] 建立了光学厚非均匀等离子体的理论模型, 通过考虑连续辐射、吸收过程和吸收系数来确定谱线的自吸收程度. Sun 和 Yu^[13] 采用内标参考线校正了自由定标 LIBS (CF-LIBS) 中的自吸收效应, 提高了 Boltzmann 平面

* 国家自然科学基金 (批准号: 62205257, U2241288)、陕西省自然科学基金基础研究计划 (批准号: 2022JQ-642) 和量子光学与光量子器件国家重点实验室开放课题 (批准号: KF202104) 资助的课题.

[†] 通信作者. E-mail: dch.zhang@xidian.edu.cn

图的线性度和定量分析的准确性. Li 等^[14]和 Tang 等^[15]提出了激光辅助激发 LIBS (LSA-LIBS) 和微波辅助激发 LIBS (MA-LIBS) 技术, 通过使用连续波长可调谐激光器和连续微波发生器重新激发等离子体以降低其基态原子数密度, 使 Mn, Na, K 和 Al 元素辐射线的半高全宽 (full width at half maximum, FWHM) 分别减少了 25%, 43%, 58% 和 52%. Li 等^[16]提出了黑体辐射参考的自吸收校正方法 (BRR-SAC) 对 CF-LIBS 中的自吸收进行了校正, 将两个样品的平均测量误差分别从 3.62% 和 2.08% 降低到 0.27% 和 0.21%. Zhang 等^[17]提出了以等离子体图像为关键参数的“相对自吸收系数”来评估自吸收, 通过校正谱线强度获得了高线性的定标曲线. 上述自吸收校正方法都在一定程度上提高了 LIBS 的定量分析性能, 具有各自的特殊优势和应用领域. 然而, 由于激光与被测物质相互作用的复杂性、等离子体演化的快速性和不均匀性以及环境和采集条件的差异性, 使得等离子体中的自吸收效应随时间和空间而复杂变化.

为了进一步全面地认识自吸收效应, 本文从理论上建立了自吸收与相应辐射谱线参数、辐射跃迁类型、等离子体特征参数之间的定量关系模型, 并通过研究电子温度对自吸收的影响, 提出了一种基于温度迭代校正自吸收效应的方法, 提高了 LIBS 定量分析的准确度.

2 实验样品及装置

微量元素的种类和含量对于合金的性能和应用领域有着重要的影响^[18-20]. 例如, 锰元素 (Mn) 可以提高合金钢的强度、硬度、弹性、淬透性和热加工性, 减弱硫元素的不利影响, 但锰含量过高又会影响合金钢的焊接性和耐蚀性. 一般认为, 当锰钢中 Mn 含量小于 1.0% 时, 能提高钢的强度和韧性, 当 Mn 含量为 2.5%—3.5% 时, 相应的低锰钢极易脆化, 当 Mn 含量大于 13% 时, 制得的高锰钢则既坚硬又富有韧性. 随着合金的广泛应用, LIBS 对于合金中微量元素的精确检测, 对于指导合金的生产和应用具有重要意义. 因此, 本工作中以 6 个中低合金钢标准样品 (国标号: JZG201—206) 为测量样品, 且样品表面已进行抛光处理. 各样品中微量元素 Mn 的含量及不确定度如表 1 所列.

表 1 中低合金钢标准样品中微量元素 Mn 的质量含量及不确定度

Table 1. Certified weight contents and uncertainty of minor element Mn in the middle-low alloy steels.

No.	1	2	3	4	5	6
Mn weight content/%	2.07	1.62	1.26	0.85	0.43	0.14
Uncertainty/%	0.03	0.03	0.02	0.004	0.004	0.003

本实验中使用了课题组自研的 LIBS 装置进行合金的光谱测量, 其结构在之前的工作中已有详细描述^[21]. 采用 1064 nm 波长的 Nd: YAG 脉冲激光器 (Dawa-300, Beamtech, CHN) 作为等离子体烧蚀光源, 其脉冲宽度为 7 ns, 重复频率为 10 Hz, 单脉冲能量为 30 mJ. 激光束通过 60 mm 焦距的石英透镜聚焦于样品表面下方 0.5 mm 处以避免空气击穿, 最大限度地减少空气对发射光谱的干扰, 获得相对稳定的等离子体. 样品表面聚焦光斑直径约为 600 μm . 在垂直于激光入射的方向, 用一个焦距为 50 mm 的石英透镜采集等离子体辐射信号并通过 200 μm 芯径的光纤传送到商用六通道光谱仪 (AvaSpec Multi-channel, Avantes, NLD), 其光谱覆盖范围为 220—880 nm, 分辨率为 0.08—0.11 nm, 积分时间为 2 ms. 激光器和光谱仪由数字延迟发生器 (DG645, SRS Inc., USA) 触发. 为了减少等离子体连续辐射背景的干扰, 将光谱采集时间相对于激光脉冲的延迟优化为 500 ns.

3 温度迭代校正自吸收的原理

假设等离子体是均匀的, 并且在光谱采集期间处于局部热力学平衡 (LTE) 条件下, 则自吸收系数 SA 可以通过实际测量到的发谱线的峰值强度 $I(\lambda_0)$ 与预期的无自吸收谱线峰值强度 $I_0(\lambda_0)$ (将光学薄条件下的 COG 曲线有效地外推到与实际测量的辐射粒子相同数密度时而获得的谱线强度) 的比值表示, 即^[22]

$$SA = \frac{I(\lambda_0)}{I_0(\lambda_0)} = \frac{(1 - e^{-K/\Delta\lambda_0})}{K/\Delta\lambda_0}, \quad (1)$$

其中 K 是代表吸收程度的参数; $\Delta\lambda_0$ 是光学薄等离子体发射谱线的固有半宽. 由 (1) 式可知, SA 随着 K 参数的增加而减小, 即 K 越大, 发射谱线的自吸收越严重.

通过结合 Boltzmann 分布律和反映振子强度与跃迁概率关系的 Ladenburg 公式, K 参数可以表示为^[15]

$$K = \frac{Nl}{4\pi^2c} \frac{A_{ki}g_k\lambda_0^4}{Z(T)} e^{-\frac{E_i}{k_B T}}, \quad (2)$$

其中 N 是原子或离子态的辐射粒子总密度; l 是光传播的吸收路径长度; A_{ki} 是跃迁概率; g_k 是上能级简并度; $Z(T)$ 是配分函数; E_i 是下能级能量;

k_B 是玻尔兹曼常数; T 是等离子体电子温度. 由上述方程可知, 自吸收与谱线的跃迁几率、上能级简并度、中心波长, 等离子体的粒子数密度及吸收路径长度成正相关, 与谱线的下能级能量成负相关. 值得注意的是, 自吸收和温度之间的关系随谱线跃迁下能级而变化.

通过展开 (2) 式中的配分函数 $Z(T) = \sum g_i \times \exp(-E_i/k_B T)$, 可得到如下式:

$$K = \frac{Nl}{4\pi^2c} A_{ki}g_k\lambda_0^4 \frac{\exp\left(-\frac{E_i}{k_B T}\right)}{g_1 \exp\left(-\frac{E_1}{k_B T}\right) + g_2 \exp\left(-\frac{E_2}{k_B T}\right) + \dots + g_j \exp\left(-\frac{E_j}{k_B T}\right) + \dots}$$

$$= \frac{Nl}{4\pi^2c} A_{ki}g_k\lambda_0^4 \frac{1}{g_1 \exp\left(\frac{E_i - E_1}{k_B T}\right) + g_2 \exp\left(\frac{E_i - E_2}{k_B T}\right) + \dots + g_j \exp\left(\frac{E_i - E_j}{k_B T}\right) + \dots}. \quad (3)$$

由 (3) 式可知, 当所有的 $E_i - E_j$ 都大于 0 时, 即 E_i 很大时, T 越大, 自吸收越严重; 当 $E_i - E_j$ 均小于 0 时, 即 E_i 很小时, T 越大, 自吸收越弱. 换言之, 当谱线跃迁的下能级很低或者处于基态时, 自吸收随等离子体温度的升高而减小; 反之, 当谱线跃迁的下能级处于相对较高的激发态, 则自吸收随等离子体温度的升高而增大.

由以上理论分析可知, 等离子体电子温度 T 、辐射粒子的数密度乘以吸收路径长度参数 Nl 可以决定自吸收的程度. 考虑到 Boltzmann 平面图描述了谱线强度与等离子体电子温度之间的关系, 而光学薄条件下理想的电子温度 T 和参数 Nl 不仅可以使 Boltzmann 平面图具有最佳的线性, 并且会符合 Boltzmann 平面图对等离子体电子温度的表征. 由此可以得出一种基于温度迭代校正自吸收的方法, 其原理如下: 对于 LIBS 实验中获得的谱线, 可以根据 Boltzmann 平面图得到对应分析元素的初始等离子体电子温度 T_0 , 设定一个初始辐射粒子数密度和吸收路径长度参数 Nl_0 后, 则通过等离子体温度 T_0 可以计算出谱线的自吸收系数 SA_0 并对谱线强度进行一次校正. 然后, 根据校正后的谱线强度得到新的 Boltzmann 平面图并评估及线性度, 通过调整 Nl 参数使其线性度达到最优, 之后对比此时得到的温度与初始温度是否一致, 如果有差异则采用此时的温度及调整后的 Nl 值再次得到谱线的自吸收程度, 对谱线进行二次校正. 如此

迭代循环, 直到得到的电子温度收敛, 则表明自吸收校正完毕. 其具体步骤如流程图 1 所示^[23].

至此可以获得准确的分析谱线强度、等离子体电子温度、辐射粒子数密度及吸收路径长度, 并且根据自吸收和谱线半宽的关系, 可以进一步得到准确的光学薄谱线固有展宽.

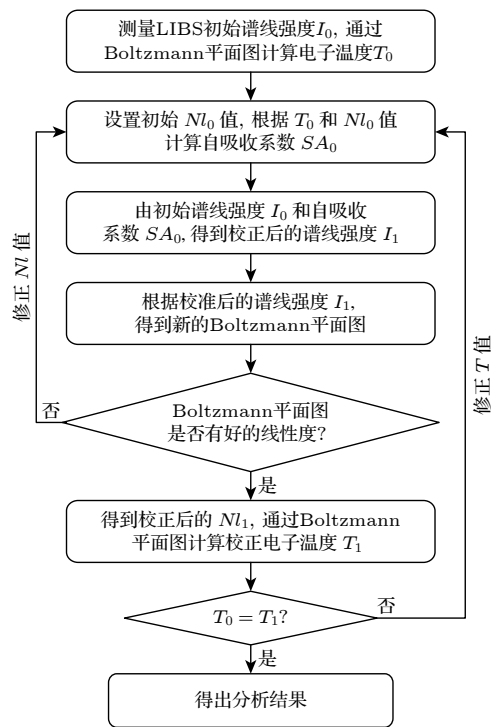


图 1 基于温度迭代校正自吸收方法的流程图

Fig. 1. Flowchart of the self-absorption correction method based on temperature iteration.

应当注意的是,本工作中使用的谱线强度是积分强度,自吸收对测得的谱线积分强度 $\bar{I}(\lambda)$ 的影响可以根据 SA 系数和无自吸收的积分强度 $\bar{I}_0(\lambda)$ 进行数值计算如下^[22]:

$$\bar{I}(\lambda)/\bar{I}_0(\lambda) = (\text{SA})^\beta, \quad (4)$$

其中 $\beta = 0.46$.

4 结果与讨论

图 2 是 Mn 重量含量为 2.07% 的 1 号合金钢标样在 380—670 nm 范围内的典型光谱. 其中 Mn I 383.44, 403.31, 404.14, 475.40, 476.23, 478.34 和 482.35 nm 七条谱线较强且稳定性较好, 用于构建 Boltzmann 平面图以获得等离子体电子温度 T . 具有光学薄特性的 H_α 线 (656.27 nm) 可用于测定等离子体的电子密度 n_e , 通过结合 Mn I 476.23 nm 谱线的半宽, 可以按照自吸收系数校正法^[22] 计算自吸收系数, 并与本文提出的温度迭代校正法计算

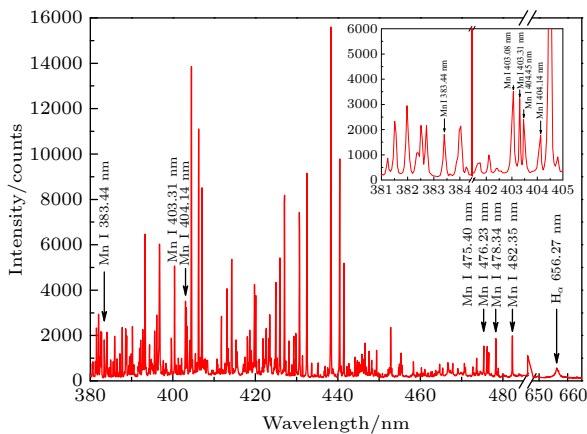


图 2 合金钢样品的典型平均光谱

Fig. 2. Typical average spectrum of the alloy steel samples.

的自吸收系数进行比较. 图 2 中所附的放大图为波长从 381 到 405 nm 的细节图, 更清晰的展示出了 Mn I 383.44, 403.08, 403.31, 403.45 和 404.14 nm 等谱线.

表 2 详细列出了来自 NIST 数据库的 Mn I 谱线等光谱参数. Fe I 400.52 nm 和 Fe I 489.15 nm 谱线分别用于 Mn I 383.44, 403.31, 404.14 nm 三条谱线和 Mn I 475.40, 476.23, 478.34, 482.35 nm 四条谱线的内标归一化. 为了提高等离子体发射光谱测量的重复性, 补偿样品的不均匀性, 本实验采集了在相同的实验条件下样品表面 100 个不同位置的 300 幅光谱, 并对其进行了扣除连续背景和数据处理.

4.1 温度迭代校正自吸收 LIBS 的定量分析

图 3 为 500 ns 延迟下利用 Mn I 476.23 nm 谱线对几种标样中 Mn 含量进行分析的定标曲线, 其中图 3(a) 为使用原始谱线强度直接定标的结果, 图 3(b) 为使用与 Mn I 476.23 nm 线相邻的内标 Fe I 489.15 nm 线进行内标归一化后的强度定标的结果, 且图中以误差棒的形式表明了所用谱线强度的测量不确定度. 其中谱线强度的测量不确定度是以 5 个点的采样数据为一组, 将 300 幅光谱分为 20 组, 分析获得组间平均后谱线强度的相对标准偏差来表征.

从图 3(a) 可以看出, 由于样品中元素分布的不均匀性、激光能量和等离子体羽流的波动等原因导致辐射谱线强度波动较大, 其平均不确定度为 11.66%, 这些影响因素导致使用原始谱线强度的定标曲线的线性度非常差. 而在图 3(b) 中, 使用内标归一化强度的定标曲线的线性度大大提高到

表 2 Mn I 谱线的光谱参数

Table 2. Spectroscopic parameters of the selected lines of Mn I.

Element	Wavelength /nm	Transition probability/(10^7 s^{-1})	Statistical weight	Upper level energy/eV	Lower level energy/eV
Mn I	383.44	4.29	8	5.40	2.16
	403.31	1.65	6	3.07	0.00
	404.14	7.87	10	5.18	2.11
	475.40	3.03	8	4.89	2.28
	476.23	7.83	10	5.49	2.89
	478.34	4.01	8	4.89	2.30
	482.35	4.99	8	4.89	2.32
Fe I	400.52	2.04	5	4.65	1.56
	489.15	3.08	7	5.39	2.85
H_α	656.27	5.39	4	12.09	10.20

0.971, 且其谱线强度的平均不确定度降低至 6.31%, 表明内标法可以有效降低谱线强度的波动, 但由于 Mn 线和内标 Fe 线各自的自吸收影响, 线性度仍需进一步提高. 为了评估无自吸收校正和有自吸收校正时 LIBS 的测量准确性, 在实验中选择 Mn 质量含量为 0.14%, 0.43%, 0.85%, 1.26% 和 2.07% 的合金作为定标样品, 选择 Mn 质量含量为 1.62% 的合金作为预测样品 (标记为空心点). 结果表明, 只使用内标归一化而不进行自吸收校正的情况下, 预测样品中 Mn 的分析质量含量为 1.55%, 其测量相对误差 (RE) 为 4.32%.

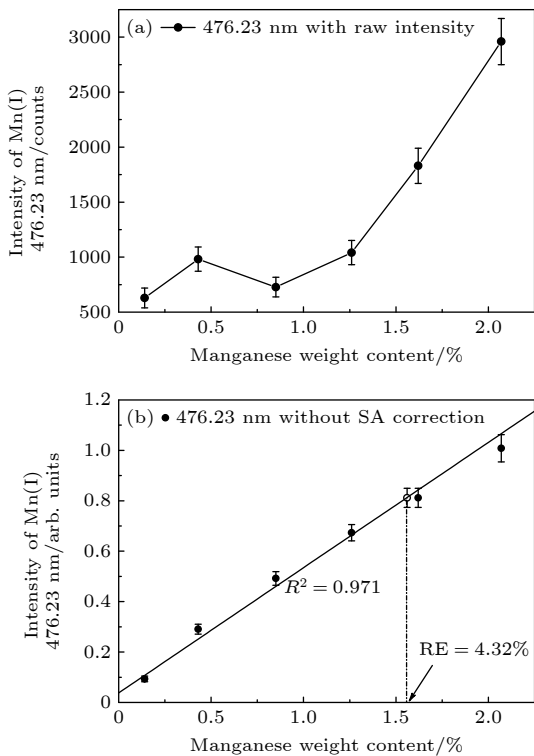


图 3 Mn I 476.23 nm 谱线的定标曲线 (a) 原始强度; (b) 内标 Fe 线归一化强度
Fig. 3. Calibration curves of Mn I 476.23 nm: (a) The raw intensity; (b) normalized intensity with internal standard Fe line.

根据提出的基于温度迭代校正自吸收的方法, 对选定的 7 条分析 Mn 线和相应的内标 Fe 线进行了自吸收校正. 图 4 给出了 Mn 质量含量为 2.07% 合金钢样品在自吸收校正前后的 Boltzmann 平面图, 可以看出, 在自吸收校正前各点非常分散, 线性相关系数 R^2 为 0.867. 而自吸收校正后, 这些点与相应的直线拟合线重合地更好, 线性相关系数 R^2 提高到了 0.974. 结果表明, 在校正自吸收效应后, 可以有效提高 Boltzmann 平面图的线性度, 且得

到的等离子体电子温度由 1.13 eV 校正为更准确的 0.91 eV.

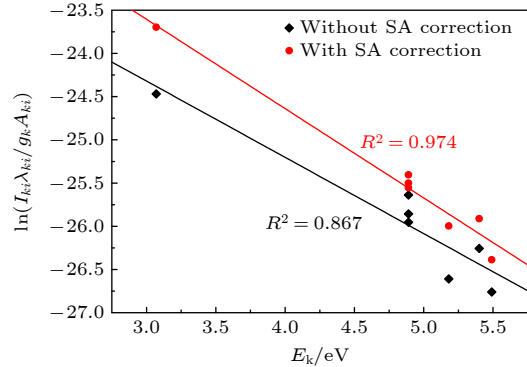


图 4 Mn 质量含量为 2.07% 的合金样品自吸收校正前后 Boltzmann 比较图
Fig. 4. Comparison of Boltzmann plots that without and with self-absorption (SA) correction for the 2.07% Mn alloy sample.

图 5 显示了对 Mn I 476.23 nm 谱线及内标 Fe 线进行自吸收校正后再进行内标归一化后的定标曲线, 以及预测样品的定量分析结果 (标记为空心点). 将分析 Mn 线的归一化线强度代入相应的线性校正方程, 得到自吸收校正后预测样品中的 Mn 质量含量为 1.6%, 其测量相对误差为 1.23%. 另外, 经过自吸收校正后的内标归一化谱线强度的不确定度可以进一步降低至 4.41%, 这主要是因为每次测量时激光能量的波动及等离子体演化的快速性和不均匀性导致等离子体中的自吸收效应随时间和空间而复杂变化, 因此谱线自吸收程度的差异也导致了谱线强度的波动, 所以经过自吸收校正后可以进一步降低谱线强度的不确定度.

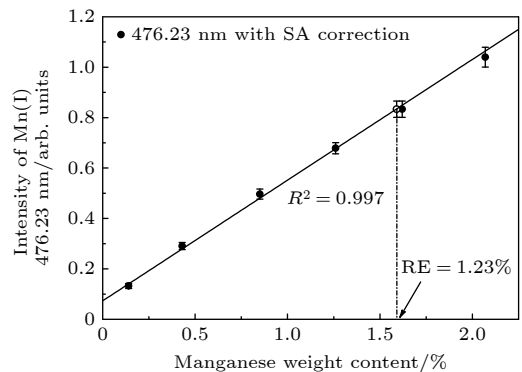


图 5 Mn I 476.23 nm 谱线经过自吸收校正后的内标归一化定标曲线
Fig. 5. Calibration curves of Mn I 476.23 nm using the internal standard normalized intensity with self-absorption correction.

表 3 中低合金钢标准样品中微量元素 Mn 质量含量的测量相对误差
Table 3. Measurement relative error of minor element Mn in the middle-low alloy steels.

样品Mn元素质量含量/%	2.07	1.62	1.26	0.85	0.43	0.14	平均
校正前测量相对误差/%	5.80	4.32	1.58	7.06	18.60	28.57	10.99
校正后测量相对误差/%	1.45	1.23	0.79	2.35	2.32	21.43	4.93

为了体现出该温度迭代校正自吸收方法对 LIBS 定量分析结果的影响, 表 3 列出了对所有样品即不同 Mn 元素质量含量的测量相对误差及平均误差.

由表 3 可知, 经过自吸收校正后对样品中 Mn 元素质量含量的测量相对误差均有所提高, 其平均测量相对误差由自吸收校正前的 10.99% 提升至校正后的 4.93%. 上述定量分析结果表明, LIBS 在内标归一化前对分析谱线和内标谱线进行基于温度迭代的自吸收校正, 可有效地提高定标曲线的线性度和定量分析的准确度.

4.2 温度迭代校正自吸收 LIBS 的验证

为了验证自吸收校正的效果, 此处使用经典自吸收系数法对 SA 进行了计算, 并与本文提出的基于温度迭代校正方法得到的系数 SA 进行了比较.

对于 Stark 展宽系数已知的谱线, 自吸收系数 SA 可以表示为 [22]

$$SA = \left(\frac{\Delta\lambda}{2w_s} \frac{1}{n_e} \right)^{1/\alpha}, \quad (5)$$

其中 $\alpha = -0.54$; $\Delta\lambda$ 是测量谱线的半宽; w_s 是 Stark 展宽系数; n_e 是光学薄等离子体中的电子密度. 对于金属合金的分析, 通常可以根据如下关系式从 H_α 线的半宽得到此电子密度:

$$n_e = N_e(H_\alpha) = 8.02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta\lambda_H}{\alpha_{1/2}} \right)^{3/2} \text{ cm}^{-3}, \quad (6)$$

其中 $\Delta\lambda_H$ 是 H_α 线的固有半高全宽; $\alpha_{1/2}$ 是 H_α 线简化 Stark 线型的半高全宽 (单位: \AA), 一个弱依赖于电子密度和温度的系数, Balmer 线系的精确 $\alpha_{1/2}$ 值可在文献 [24] 中找到.

图 6 中用红色柱显示了由 (5) 式计算的 Mn I 476.23 nm 谱线的自吸收系数, 蓝色柱显示了用温度迭代校正方法计算的自吸收系数. 从图 6 中可以看出, 经典自吸收系数法得到的 SA 与本文提出的校正方法得到的 SA 基本一致, 说明温度迭代法可以有效地校正谱线的自吸收. 两种方法计算的自吸收系数之间的最大偏差为 7.1%, 我们认为这种偏

差是由于在计算 SA 时使用的 Stark 展宽系数 w_s 的不准确造成的, 本文使用的 w_s 是在 $T = 10000 \text{ K}$, $n_e = 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 条件下的测量值 [25]. 另外, 由使用分析 Mn I 线原始强度直接定标的结果可知, 由于样品的不均匀性等原因导致激发的等离子体中元素含量与标称含量不一致, 且由于每个样品激发的等离子体的温度有一定的差别, 所以导致本实验中分析 Mn I 线的自吸收程度不随着 Mn 元素含量的增大而增大.

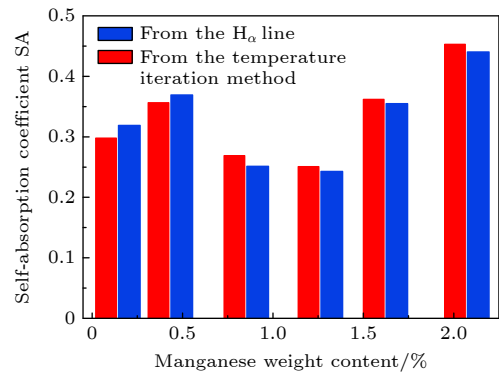


图 6 Mn I 476.23 nm 谱线的自吸收系数 SA

Fig. 6. The self-absorption coefficients (SA) for Mn I 476.23 nm line.

4.3 分析与讨论

从以上对合金钢中 Mn 元素含量的分析过程可以看出, 本文提出的基于温度迭代校正自吸收的方法具有物理原理清晰、计算效率高、无需谱线 Stark 展宽系数等优点. 它能有效地提高定量分析的准确度, 并获得准确的等离子体电子温度、辐射粒子数密度和吸收路径长度参数.

该自吸收校正方法的局限性主要体现在以下方面. 因为等离子体参数随时间和空间的变化而变化, 所以使用 Boltzmann 平面图计算电子温度时需要等离子体处于局部热平衡近似条件, 由于该条件在等离子体产生和膨胀的最初时期 (等离子体膨胀特征时间大于碰撞平衡时间) 及等离子体寿命的最后时期 (等离子体冷却且电子数密度低于 McWhirter 准则给出的极限值) 不成立, 这就要求光谱信息需要在有限的时间窗口采集才能成立. 然

而, 时间分辨宽带光谱仪由于其价格昂贵、体积较大、以及对外部条件的敏感性, 通常不适合用于现场及便携式 LIBS 仪器. 只带有 CCD 的宽带光纤光谱仪虽然只能提供时间积分 LIBS 光谱, 但由于其价格低廉, 性能稳定可靠, 因此对于现场及便携式 LIBS 仪器的使用具有更实用的价值. 事实上, 由于 LIBS 光谱强度是采集延迟时间的指数衰减函数 (见图 7), 等离子体辐射的主要强度在初始时期, 时间积分测量的主要信号也来自于自等离子早期. 因此有理由假设在一个给定延时下的时间积分光谱的主要贡献将来自于非常有限的一个与信号衰减时间同数量级的时间窗口, 在该等效时间窗口内, 等离子体满足局部热平衡近似, 等离子体电子温度及电子密度等参数可以等效为一个平均值, 从而可以模拟时间分辨测量的效果. Grifoni 等^[26]对比了时间积分 LIBS 光谱和时间分辨 LIBS 光谱, 结果表明由时间分辨光谱评估得到的等离子体电子温度与电子密度与时间积分光谱得到的参数基本相同. 并且从本实验的实际效果来看, 通过校正等离子体平均温度能够有效提高测量结果的准确性, 也表明了时间积分测量的结果主要来自等离子体早期的光谱强度.

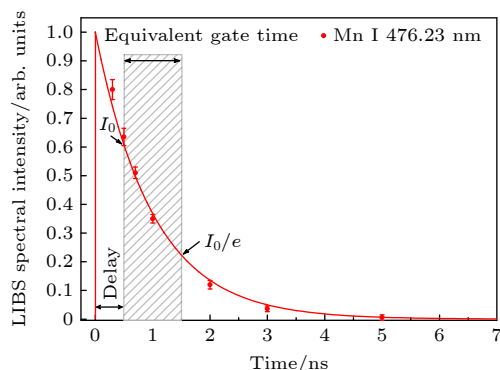


图 7 时间积分 LIBS 分析中的等效门时间

Fig. 7. Equivalent gate time in time-integrated LIBS analysis.

实验中使用的谱线强度为积分强度, 但由于分析的 Mn 元素在合金中的质量含量只有 0.14%—2.07%, 谱线强度本身不够强, 且合金中谱线过于密集, 部分所选的分析谱线不够独立, 受到了其他谱线的影响, 这都导致谱线积分强度有一定的误差. 且虽然在等效时间窗口内可以认为等离子体满足局部热平衡近似, 但是时间积分光谱与理想的物理假设还是存在一定的偏差. 因此, 通过优化实验条件和样品处理, 更换分辨率更高的光谱仪以减小谱线的干扰, 采用时间分辨光谱并结合对谱线线型

的拟合, 在尽量消除其他因素对谱线强度测量影响的前提下, 定量分析结果还可以进一步提升.

5 结 论

本文提出了一种基于温度迭代校正自吸收的方法, 通过连续计算和校正等离子体电子温度 T 和辐射粒子数密度乘以吸收路径长度参数 Nl 来校正自吸收效应. 合金钢样品的实验结果表明, 自吸收校正后, Boltzmann 平面图的线性度由未经自吸收校正的 0.867 增加到 0.974, Mn 元素的单变量定标曲线的线性相关系数 R^2 由 0.971 提升到 0.997, 对 Mn 质量含量为 1.62% 的测试合金钢样品的元素测量相对误差由自吸收校正前后的 4.32% 提升为 1.23%. 此外, 经典自吸收系数法与本文温度迭代校正法得到的 SA 系数的一致性表明了该方法对自吸收校正的有效性. 由于该方法不依赖于 Stark 展宽系数的可用性和准确性, 且可以获得准确的等离子体电子温度、辐射粒子数密度和吸收路径长度参数, 将有利于等离子体诊断和定量分析.

参考文献

- [1] Bulajic D, Corsi M, Cristoforetti G, Legnaioli S, Palleschi V, Salvetti A, Tognoni E 2002 *Spectrochim. Acta, Part B* **57** 339
- [2] Sun D X, Su M G, Dong C Z, Wang X L, Zhang D C, Ma X W 2010 *Acta Phys. Sin.* **59** 4571 (in Chinese) [孙对兄, 苏茂根, 董晨钟, 王向丽, 张大成, 马新文 2010 *物理学报* **59** 4571]
- [3] Yao S C, Lu J D, Chen K, Pan S H, Li J Y, Dong M 2011 *Appl. Surf. Sci.* **257** 3103
- [4] Hai R, Farid N, Zhao D Y, Zhang L, Liu J H, Ding H B, Wu J, Luo G 2013 *Spectrochim. Acta, Part B* **87** 147
- [5] Wang Z, Yuan T B, Hou Z Y, Zhou W D, Lu J D, Ding H B, Zeng X Y 2014 *Front. Phys.* **9** 419
- [6] Yang W B, Zhou J N, Li B C, Xing T W 2017 *Acta Phys. Sin.* **66** 095201 (in Chinese) [杨文斌, 周江宇, 李斌成, 邢廷文 2017 *物理学报* **66** 095201]
- [7] Rong K, Wang Z Z, Hu R M, Liu R W, Deguchi Y, Yan J J, Liu J P 2020 *Plasma Sci. Technol.* **22** 074010
- [8] Bredice F, Borges F O, Sobral H, et al. 2006 *Spectrochim. Acta, Part B* **61** 1294
- [9] Zhao F G, Zhang Y, Zhang L, Yin W B, Dong L, Ma W G, Xiao L T, Jia S T 2018 *Acta Phys. Sin.* **67** 165201 (in Chinese) [赵法刚, 张宇, 张雷, 尹王保, 董磊, 马维光, 肖连团, 贾锁堂 2018 *物理学报* **67** 165201]
- [10] Aguilera J A, Bengoechea J, Aragón C 2003 *Spectrochim. Acta, Part B* **58** 221
- [11] Mansour S A M 2015 *Opt. Photonics J.* **5** 79
- [12] Gornushkin I B, Stevenson C L, Smith B W, Omenetto N, Winefordner J D 2001 *Spectrochim. Acta, Part B* **56** 1769
- [13] Sun L, Yu H 2009 *Talanta* **79** 388
- [14] Li J M, Guo L B, Li C M, Zhao N, Yang X Y, Hao Z Q, Li X Y, Zeng X Y, Lu Y F 2015 *Opt. Lett.* **40** 5224
- [15] Tang Y, Li J M, Hao Z Q, Tang S S, Zhu Z H, Guo L B, Li X Y, Zeng X Y, Duan J, Lu Y F 2018 *Opt. Express* **26** 12121

- [16] Li T Q, Hou Z Y, Fu Y T, Yu J L, Gu W L, Wang Z 2019 *Anal. Chim. Acta* **1058** 39
- [17] Zhang Y Q, Lu Y, Tian Y, Li Y, Ye W Q, Guo J J, Zheng R E 2022 *Anal. Chim. Acta* **1195** 339423
- [18] Wang H Y, Hu Q K, Yang W P, Li X S 2016 *Acta Phys. Sin.* **65** 077101 (in Chinese) [王海燕, 胡前库, 杨文朋, 李旭升 2016 *物理学报* **65** 077101]
- [19] Ahmed N, Ahmed R, Rafiqe M, Baig M A 2017 *Laser Part. Beams* **35** 1
- [20] Miskovicova J, Angus M, Van d M H, Veis P 2020 *Fusion Eng. Des.* **153** 111488
- [21] Zhang D C, Ding J, Feng Z Q, et al. 2021 *Spectrochim. Acta, Part B* **180** 106192
- [22] Sherbini A M E, Sherbini T M E, Hegazy H, Cristoforetti G, Legnaioli S, Palleschi V, Pardini L, Salvetti A, Tognoni E 2005 *Spectrochim. Acta, Part B* **60** 1573
- [23] Hou J J, Zhang D C, Zhang L, Zhu J F, Feng Z Q CN Patent ZL 2021 1 0620946.8 [2023-02-03] (in Chinese) [侯佳佳, 张大成, 张雷, 朱江峰, 冯中琦 中国专利 ZL 2021 1 0620946.8
- [24] Kepple P, Griem H R 1968 *Phys. Rev.* **173** 317
- [25] Bredice F, Borges F O, Sobral H, Villagran-Muniz M, Di Rocco H O, Cristoforetti G, Legnaioli S, Palleschi V, Salvetti A, Tognoni E 2007 *Spectrochim. Acta, Part B* **62** 1237
- [26] Grifoni E, Legnaioli S, Lezzerini M, Lorenzetti G, Pagnotta S, Palleschi V 2014 *J. Spectro.* **2014** 1

Quantitative analysis method of laser-induced breakdown spectroscopy based on temperature iterative correction of self-absorption effect*

Hou Jia-Jia Zhang Da-Cheng[†] Feng Zhong-Qi Zhu Jiang-Feng

(School of Optoelectronic Engineering, Xidian University, Xi'an 710071, China)

(Received 21 September 2023; revised manuscript received 20 November 2023)

Abstract

Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is an ideal real-time on-line method of detecting minor elements in alloys. However, in the case of laser-produced high-density plasma, the self-absorption is usually an undesired effect because it not only reduces the true line intensity, leading the line intensity to become nonlinear with the increase of emitting species content, but also affects the characterization parameters of the plasma, and finally affects the accuracy of quantitative analysis. Since the plasma electron temperature (T), radiation particle number density and absorption path length (l) determine the degree of self-absorption and affect the corrected spectral line intensity, a new self-absorption correction method is proposed based on temperature iteration. The initial T is obtained by using this method through spectral line intensity, and the self-absorption coefficient SA is calculated based on the initial l parameter to correct the spectral line intensity. Then a new T is obtained from the new spectral line intensity and the new SA is calculated to further correct the spectral line intensity. Through continuous calculation and correction of these two parameters, self-absorption correction is finally achieved. The experimental results of alloy steel samples show that the linearity of Boltzmann plot is increased from 0.867 without self-absorption correction to 0.974 with self-absorption correction, and the linear correlation coefficient R^2 of the single variable calibration curve for Mn element increases from 0.971 to 0.997. The relative error of elemental content measurement is improved from 4.32% without self-absorption correction to 1.23% with self-absorption correction. Compared with the commonly applied self-absorption correction methods, this method has obvious advantages of simpler programming, higher computation efficiency, and its independence of the availability or accuracy of Stark broadening coefficients. Moreover, this method can directly obtain the radiation particle number density and absorption path length, which is beneficial to the diagnosis and quantitative analysis of plasma.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), self-absorption, temperature iterative correction, quantitative analysis

PACS: 42.62.Fi, 52.38.Mf, 52.50.Jm

DOI: 10.7498/aps.73.20231541

* Project supported by the National Natural Science Foundation of China (Grant Nos. 62205257, U2241288), the Natural Science Basic Research Program of Shaanxi Province, China (Grant No. 2022JQ-642), and the Program of State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, China (Grant No. KF202104).

[†] Corresponding author. E-mail: dch.zhang@xidian.edu.cn

基于温度迭代校正自吸收效应的激光诱导击穿光谱定量分析方法

侯佳佳 张大成 冯中琦 朱江峰

Quantitative analysis method of laser-induced breakdown spectroscopy based on temperature iterative correction of self-absorption effect

Hou Jia-Jia Zhang Da-Cheng Feng Zhong-Qi Zhu Jiang-Feng

引用信息 Citation: *Acta Physica Sinica*, 73, 054205 (2024) DOI: 10.7498/aps.73.20231541

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.7498/aps.73.20231541>

当期内容 View table of contents: <http://wulixb.iphy.ac.cn>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于自吸收量化的激光诱导等离子体表征方法

Laser-induced plasma characterization using self-absorption quantification method

物理学报. 2018, 67(16): 165201 <https://doi.org/10.7498/aps.67.20180374>

再加热双脉冲激光诱导击穿光谱技术对黄连中Cu和Pb的定量分析

Quantitative analysis of Cu and Pb in *Coptidis* by reheated double pulse laser induced breakdown spectroscopy

物理学报. 2019, 68(12): 125202 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20190148>

铋黄铜中微量元素的高重复频率激光剥离-火花诱导击穿光谱定量分析

Quantitative analysis of trace elements in bismuth brass with high repetition rate laser-ablation spark-induced breakdown spectrum

物理学报. 2021, 70(10): 104206 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20202018>

空间约束结合梯度下降法提高铝合金中Fe成分激光诱导击穿光谱技术检测精度

Accuracy improvement of Fe element in aluminum alloy by laser induced breakdown spectroscopy under spatial confinement combined with gradient descent

物理学报. 2021, 70(20): 205204 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20210792>

不同样品温度下聚焦透镜到样品表面距离对激光诱导铜击穿光谱的影响

Influence of distance between focusing lens and sample surface on laser-induced breakdown spectroscopy of brass at different sample temperatures

物理学报. 2019, 68(6): 065201 <https://doi.org/10.7498/aps.68.20182198>

激光诱导击穿光谱技术结合神经网络和支持向量机算法的人参产地快速识别研究

Rapid identification of ginseng origin by laser induced breakdown spectroscopy combined with neural network and support vector machine algorithm

物理学报. 2021, 70(4): 040201 <https://doi.org/10.7498/aps.70.20201520>