

基于共振与非共振双线的自吸收免疫 LIBS 技术研究

侯佳佳¹, 张雷^{1,2*}, 赵洋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. 山西大学激光光谱研究所, 量子光学与光量子器件国家重点实验室, 山西太原 030006

2. 山西大学, 极端光学协同创新中心, 山西太原 030006

摘要 激光诱导击穿光谱(LIBS)定量分析中的自吸收效应不仅会降低谱线强度和增加线宽, 而且使定标结果饱和, 从而影响最终的分析精度。为了消除该效应的影响, 提出了一种基于共振双线与非共振双线选择的自吸收免疫激光诱导击穿光谱(SAF-LIBS)技术, 通过比较所测谱线强度比值和理论强度比值来确定等离子体的光学薄时刻, 并使用共振线与非共振线来拓展元素含量的可测量范围。该技术可以分为定标和定量两个分析过程, 其定标过程为: 计算待测元素的共振双线及非共振双线的理论强度比, 通过对比不同待测元素含量样品的共振双线及非共振双线在不同延时下的强度比和理论比, 确定等离子体的光学薄时刻; 使用一系列标准样品建立 LIBS 非共振线的单变量定标曲线; 利用准光学薄谱线建立共振线和非共振线的 SAF-LIBS 单变量分段定标曲线。其定量分析过程为: 先用非共振线和 LIBS 定标曲线确定未知样品所属的含量分段, 再用准光学薄谱线以及与所属分段的共振或非共振 SAF-LIBS 定标曲线完成定量分析。对 Cu 元素的单变量定标结果表明, 对于共振线, 最佳延时随着样品含 Cu 量的增加而增加, 且只有当含 Cu 量低于 0.05% 时, 才可能获得准光学薄的共振线, 而随着 Cu 含量的增加, 自吸收变得非常严重, 以至于无法获得光学薄的共振线; 对于非共振线, 当含 Cu 量在 0.01%~30% 范围内, 均可获得准光学薄的非共振谱线, 而当 Cu 含量大于 50.7% 时, 将无法在等离子体寿命期内捕获到光学薄谱线。对 Cu 元素的定量分析结果表明, 基于共振双线与非共振双线的自吸收免疫 LIBS 技术可以有效地避免自吸收效应的影响, 各分段定标曲线的线性度均大于 0.99, 对两个未知样品中 Cu 元素含量的绝对测量误差分别为 0.01% 和 0.1%, 探测限达到了 1.35×10^{-4} %, 最大可测量范围拓展至 50.7%。

关键词 激光诱导击穿光谱; 自吸收效应; 光学薄; 元素分析

中图分类号: O433.5 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)01-0261-05

引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)作为一种发射光谱分析技术, 具有多元素同时检测、样品制备简单等优势, 近些年已经在工业过程、环境监测、生物医学等领域展现出巨大的应用潜力^[1-6]。LIBS 诱导产生的等离子体是一个体光源, 其温度的空间分布往往是不均匀的。等离子体内部的原子或离子自发跃迁所辐射的光子, 在经过等离子体向外传播时, 可能会被处于低能级的同类粒子重新吸收, 这个现象称为自吸收效应, 该效应不仅会降低谱线强度和增加线宽, 同时也会使定

标结果饱和, 从而影响最终的定量分析结果。理论上, 当向外辐射光通过等离子体时没有明显衰减或散射的情况下, 该等离子体可以被认为是光学薄的, 此时自吸收效应可以被忽略。目前消除自吸收的方法有自吸收系数校正法^[7]、等离子体参数建模法^[8]、内标参考法^[9]、激光或微波辅助法^[10-11]等, 但这些方法需要在建模中引入近似和假设条件, 或者需要增添额外的设备, 使得测量精度及实际应用受限。Hou 等近期提出一种自吸收免疫的激光诱导击穿光谱(SAF-LIBS)技术^[12-13], 即通过匹配所测原子双线强度比和理论强度比来直接捕获准光学薄谱线。通过对比自吸收系数和 Boltzmann 平面线性度, 证实所得谱线达到了准光学薄态, 但元素的可

收稿日期: 2018-11-28, **修订日期:** 2019-03-19

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFA0304203), 长江学者和创新团队发展计划(IRT_17R70), 国家自然科学基金项目(61475093, 61875108, 61775125, 11434007), 山西省科技重大专项(MD2016-01), 111 计划(D18001)和山西省“1331 工程”重点学科建设计划经费(1331KSC)资助

作者简介: 侯佳佳, 1989 年生, 山西大学激光光谱研究所博士研究生 e-mail: 1106741745@qq.com

* 通讯联系人 e-mail: k1226@sxu.edu.cn; ywb65@sxu.edu.cn

测含量范围比较窄(例如对 Al 元素的可测含量范围仅为 0~15.9%)。因此,如何拓宽 SAF-LIBS 的可测含量范围是亟待解决的关键问题。

通常等离子体中原子的基态布居数要大于激发态,共振跃迁的低能级是原子的基态,而非共振跃迁的低能级是高激发态。因此,共振线虽易自吸收,但灵敏度高,适用于微量元素检测;非共振线虽不易自吸收,动态测量范围大,但灵敏度差,适用于主量元素检测^[14]。如果将共振线和非共振线共同引入到 SAF-LIBS 中,则有望在保证灵敏度的同时,大幅拓展元素可测量范围。为了验证此想法,研究中将共振 Cu I 325 nm 双线和非共振 Cu I 520 nm 双线与 SAF-LIBS 相结合,依据光学薄条件对 Cu 元素进行了单变量分段定标,并从可测范围、准确度、检测限(LOD)等方面对该技术的性能进行了探讨。

1 实验部分

1.1 仪器及参数

实验中采用波长 1 064 nm、重复频率 20 Hz、脉冲能量 50 mJ 的 Nd:YAG 激光器(Spectra Physics, INDI-HG-20S)作为等离子体烧蚀光源,激光束通过 75 mm 焦距的物镜聚焦在样品表面,焦斑直径约 600 μm 。在垂直于激光入射方向,光纤采集等离子体荧光后送入光栅光谱仪(Princeton Instruments, SP-2750)中分光,再由 ICCD(Princeton Instruments, PI-MAX4-1024i)探测。ICCD 的积分时间为 100 ns,延时范围为 200~800 ns,光谱仪在 150 $\text{g} \cdot \text{mm}^{-1}$ 刻度光栅,50 μm 入射狭缝的条件下,波长分辨率约为 0.1 nm。所使用样品是由 KBr 和 CuO 粉末混合压制的 12 个压片,其 Cu 元素的质量浓度范围为 0.01~60 Wt%。

1.2 方法

假设等离子体在采集时间内是均匀的且满足局部热力学平衡条件,则处于 Z 电离态的元素双线强度比为

$$\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{\lambda_{mn,Z}}{\lambda_{ki,Z}} \right) \left(\frac{A_{ki,Z}}{A_{mn,Z}} \right) \left(\frac{g_{k,Z}}{g_{n,Z}} \right) \exp\left(-\frac{E_{k,Z} - E_{n,Z}}{k_B T} \right) \quad (1)$$

其中, I 是谱线强度, λ 是波长, A 是跃迁几率, g 是简并度, E 是能级能量, k_B 是 Boltzmann 常量, T 是等离子体温度。当双线的上能级相同或相近时,式(1)中涉及温度的指数项可被忽略,双线强度比的理论值变为常数。将其与不同延时所测强度比值相匹配,即可找到谱线最接近光学薄的时刻,从而实现自吸收免疫。

共振与非共振双线 SAF-LIBS 的定标与定量分析过程简述为:定标时,先建立非共振线的 LIBS 单变量定标曲线,再建立基于共振与非共振线的 SAF-LIBS 的单变量分段定标曲线;定量分析时,先用非共振线的 LIBS 定标曲线判定未知样品的含量分段,再利用共振与非共振 SAF-LIBS 的分段定标线进行定量分析。

2 结果与讨论

2.1 共振与非共振双线 SAF-LIBS 的实现

为了获得足够的等离子体发射光谱的再现性,并补偿样品的不均匀性,在相同实验条件下,对 60 个等离子体光谱进行了平均处理。实验所获 300~550 nm 等离子体平均光谱如图 1 所示(延时 500 ns,含 Cu 量 6%),所选 Cu 线及相应光谱参数(由 NIST 原子光谱数据库^[15]查得)列于表 1 中。其中, Cu I 324.75 nm 和 Cu I 327.40 nm($3d^{10}4p-3d^{10}4s$)为共振双线, Cu I 515.32 nm 和 Cu I 521.82 nm($3d^{10}4d-3d^{10}4p$)为非共振双线。

表 1 Cu 共振与非共振双线及光谱参数

Table 1 Spectroscopic parameters of the resonance and non-resonance copper spectral lines

跃迁类型	波长/nm	跃迁几率/ sec^{-1}	简并度	上能级能量/eV	下能级能量/eV
共振	324.75	1.40×10^8	4	3.82	0.00
	327.40	1.38×10^8	2	3.79	0.00
非共振	515.32	6.00×10^7	4	6.19	3.79
	521.82	7.50×10^7	6	6.19	3.82

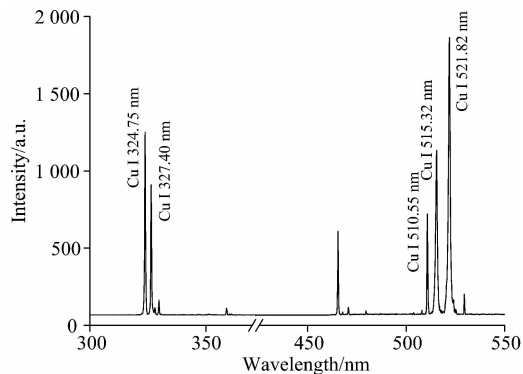


图 1 Cu 含量 6% 的 KBr 和 CuO 压片样品 300~550 nm 波段典型的等离子体平均光谱

Fig. 1 Typical average spectrum of the tablets in the wavelength range of 300~550 nm for KBr and CuO with 6% Cu content

2.1.1 共振线 SAF-LIBS

图 2(a) 和 (b) 分别展示了含 Cu 0.01%~1% 和 3%~60% 时共振双线强度比随时间的变化,延时为 200~800 ns (Cu 谱线的寿命约 800 ns),图中直线代表理论比值 2.04。结果表明,随着含 Cu 量的增加,最佳延时随之增加,而自吸收也随之加重。当含 Cu 量大于 0.05% 时,再无法获得光学薄共振线。

2.1.2 非共振线 SAF-LIBS

图 3(a) 和 (b) 分别展示了含 Cu 0.01%~1% 和 3%~60% 时非共振双线的比值随时间的变化,延时为 200~800 ns,图中直线代表理论比值 1.85。图 4 显示了最佳延时与含 Cu 量间的关系,其中含 Cu 60% 样品所对应的时间值由图 3 (b) 线性拟合得到,在 800 ns 谱线寿命处对应的 Cu 含量为 50.7%,这是该技术可测含量的上限。结果表明,随着含 Cu

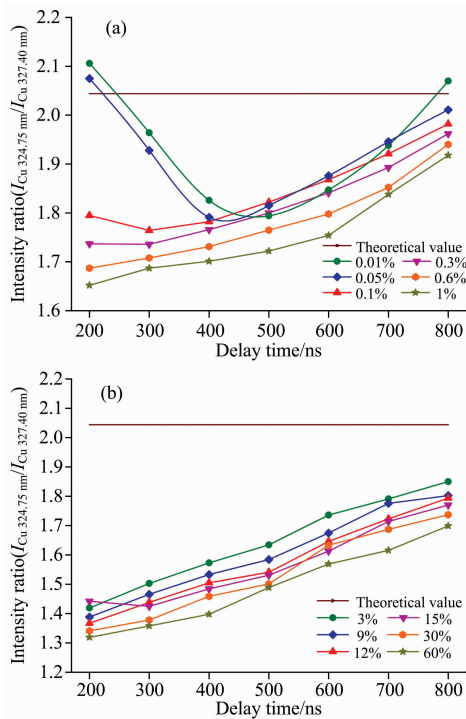


图 2 共振双线强度比随时间的演化

(a): 含 Cu 0.01%~1% 样品; (b): 含 Cu 3%~60% 样品

Fig. 2 Temporal evolution of intensity ratio of resonance doublet lines with Cu content in the ranges of (a) 0.01%~1% and (b) 3%~60%

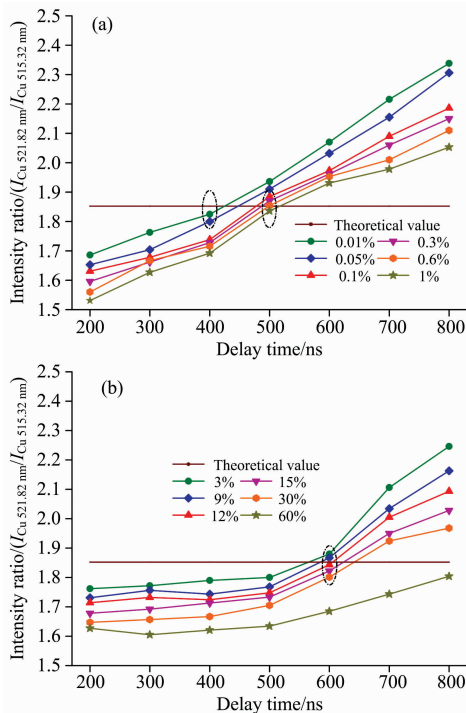


图 3 非共振双线强度比随时间的演化

(a): 含 Cu 0.01%~1% 样品; (b): 含 Cu 3%~60% 样品

Fig. 3 Temporal evolution of intensity ratio of non-resonance doublet lines with Cu content in the ranges of (a) 0.01%~1% and (b) 3%~60%

量的增加,最佳延时随之增加,且在含 Cu 0.01%~30% 范围内,均可获得准光学薄的非共振谱线,而当 Cu 含量大于 50.7% 时,无法在等离子体寿命期内捕获到光学薄谱线。将与最佳延时最接近的采集延时定义为 t_{oi} , 对于含 Cu 0.01%~0.05%, 0.1%~1% 和 3%~30% 的样品,相应的 t_{oi} 分别为 400, 500 和 600 ns, 在图 3 中用虚椭圆圈出。

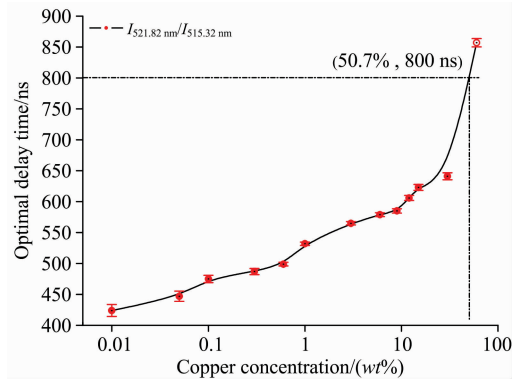


图 4 非共振双线的最佳延时与含 Cu 量的关系

Fig. 4 Relationship between the optimal delay time of non-resonance doublet and the copper content

2.2 定标和性能分析

图 5 展示了不同含 Cu 量的标准样品在 t_{oi} 延时下共振 (Cu I 324.75 nm) 和非共振 (Cu I 521.82 nm) 谱线强度的相对标准偏差。由图可见,对于共振线,随着 Cu 含量的增加,定量分析的相对标准偏差变大;对于非共振线,随着 Cu 含量的增加,定量分析的相对标准偏差先变小再变大,这可能是因为含 Cu 量高的压片其表面硬度较低,相应的等离子体不稳定。两者相交于 0.37%, 所以当含 Cu 量低于 0.37% 时,使用共振线进行定量分析,高于 0.37% 时则使用非共振线。

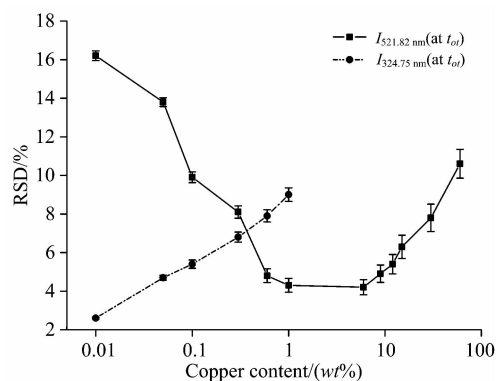


图 5 共振线 Cu I 324.75 nm 与非共振线 Cu I 521.82 nm 强度的 RSD 与含 Cu 量的关系

Fig. 5 Relationship between the RSD of resonance Cu I 324.75 nm and non-resonance Cu I 521.82 nm lines intensities and the Cu content

为了验证本技术定量分析的准确度和可测元素含量范围,对 Cu 进行了单变量分析,具体过程如下。

(1) 定标: 先用标准样品某一时刻的非共振线建立 LIBS 的单变量定标曲线, 再用相应含量范围内的准光学薄共振线和准光学薄非共振线绘制分段的 SAF-LIBS 单变量定标曲线。

(2) 定量分析: 先用 LIBS 定标曲线确定未知样品的所属分段, 再用相应的 SAF-LIBS 分段定标曲线进一步定量分析。

图 6 显示了含 Cu 0~50.7% 时的 SAF-LIBS 分段定标曲线, 也标注了对两个未知样品(记为☆)的测量结果, 插图图为含 Cu 0~1.0% 定标线的放大图。分段定标曲线共分为四段, 其中 S1(0.01%~0.1%), S2(0.1%~0.37%) 段由共振线产生, S3(0.37%~1.0%), S4(1.0%~50.7%) 段由非共振线产生。各段定标线的线性度 R^2 都大于 0.99, 且对应于不同 t_{ot} 值。其中, 相邻段间的三个断点分别是由于 S1 和 S2 段的光学薄程度差异、S2 和 S3 段中使用不同谱线以及 S3 和 S4 段中使用不同的 t_{ot} 而引起的。

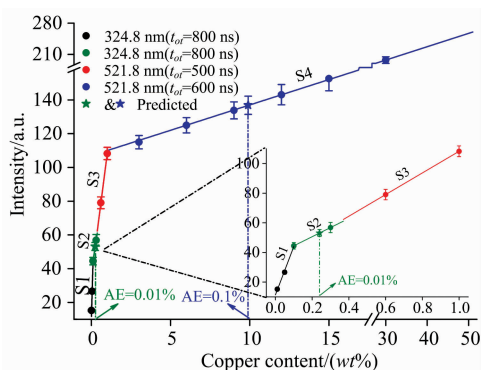


图 6 基于共振/非共振 SAF-LIBS 建立的分段定标曲线
Fig. 6 Multi-segment calibration curve of Cu established by resonance/non-resonance doublet based SAF-LIBS

实验中将含 Cu 0.25% 和 10% 的两个压片作为未知样品进行了性能测试。先用 LIBS 定标曲线确定各样品的分段后, 再分别用分段 S2(共振线)和 S4(非共振线)的定标曲线对两个样品进行了定量分析。结果如图 6, 可见对这两个未知样品检测的绝对误差(AE)分别为 0.01% 和 0.1%, 考虑到测量的偏差, 相应的预测含量 RSD 分别为 15.1% 和 18.1%, 结果表明共振与非共振双线 SAF-LIBS 在很宽的同种元素含量范围内都保持着较高的测量精度及相对较好的准确度。

为了评估共振与非共振双线 SAF-LIBS 的检测灵敏度, 计算了其检测限 LOD, 它的表达式为

$$\text{LOD} = \frac{3N}{S} \quad (2)$$

其中 N 表示光谱噪声, S 表示定标曲线的斜率。Cu 含量 0.01% 时使用 324.75 nm 共振线的定标曲线可得 LOD 为 1.35×10^{-4} Wt% (即 1.35 ppm)。因此, 在 SAF-LIBS 中引入共振和非共振双线不仅扩大了可测范围, 而且保持了较高的灵敏度。

3 结论

将共振双线和非共振双线引入到了 SAF-LIBS 中, 以拓展元素含量可测范围。定量分析时, 先用 LIBS 定标曲线确定未知样品所属的分段, 再用 SAF-LIBS 分段定标曲线和相应的共振或非共振谱线进一步定量分析。对于共振线, 只有当元素含量较低时才能获得其准光学薄谱线, 而对于非共振线, 在很宽的含量范围内均可获得其准光学薄谱线。检测结果表明, 对含 Cu 0.25% 和 10% 两个样品的绝对测量误差分别为 0.01% 和 0.1%, 对 Cu 元素含量的可测范围为 $1.35 \times 10^{-4}\% \sim 50.7\%$ 。该共振与非共振双线 SAF-LIBS 技术可以在较宽的元素含量范围内提供准确的化学成分分析, 有望进一步促进 LIBS 在工业中的实际应用。

References

- [1] Aryal K, Khatri H, Collins R W, et al. Int. J. PhotoEnerg., 2012, 2012: 7863.
- [2] Wang Z, Li L Z, West L, et al. Spectrochim Acta B, 2012, 68(2): 58.
- [3] Wang Z, Yuan T B, Hou Z Y, et al. Front Phys., 2014, 9(4): 419.
- [4] Wang Z, Yuan T B, Lui S L, et al. Front Phys., 2012, 7(6): 708.
- [5] Yao S C, Lu J D, Chen K, et al. Appl. Surf. Sci., 2011, 257(7): 3103.
- [6] Hai R, Farid N, Zhao D Y, et al. Spectrochim Acta B, 2013, 87(87): 147.
- [7] Sherbini A M El, Sherbini Th M El, Hegazy H, et al. Spectrochim Acta B, 2005, 60(12): 1573.
- [8] Gornushkin I B, Stevenson C L, Smith B W, et al. Spectrochim. Acta B, 2001, 56(9): 1769.
- [9] Sun L, Yu H. Talanta, 2009, 79(2): 388.
- [10] Li J M, Guo L B, Li C M, et al. Opt. Letters, 2015, 40(22): 5224.
- [11] Tang Y, Li J M, Hao Z Q, et al. Opt. Express, 2018, 26(9): 12121.
- [12] Hou J J, Zhang L, Yin W B, et al. J. Anal. At Spectrom., 2017, 32(8): 1519.
- [13] Hou J J, Zhang L, Yin W B, et al. Opt. Express, 2017, 25(19): 23024.
- [14] St-Onge L, Kwong E, Sabsabi M, et al. J. Pharm. Biomed. Anal., 2004, 36(2): 277.
- [15] Kramida A, Ralchenko Y, Reader J. NIST ASD Team, NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.4), <http://physics.nist.gov/asd> (2017).

Investigation on Resonance and Non-Resonance Doublet Based Self-Absorption-Free LIBS Technique

HOU Jia-jia¹, ZHANG Lei^{1,2*}, ZHAO Yang¹, YIN Wang-bao^{1,2*}, DONG Lei^{1,2}, MA Wei-guang^{1,2}, XIAO Lian-tuan^{1,2}, JIA Suo-tang^{1,2}

1. Institute of Laser Spectroscopy, State Key Laboratory of Quantum Optics and Quantum Optics Devices, Shanxi University, Taiyuan 030006, China

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

Abstract The self-absorption effect in quantitative analysis of LIBS not only reduces the spectral line intensity and increases its width, but also causes saturation effects in calibration, thus affecting the analytical accuracy. A resonance and non-resonance doublet based self-absorption-free laser-induced breakdown spectroscopy (SAF-LIBS) technique is proposed to eliminate its influence. The optically thin time is obtained by matching the measured lines intensity ratios with the theoretical one, and the applicable measurement range is expanded by utilizing the resonance and non-resonance lines. This technique can be divided into two analytical processes: calibration and quantification. The calibration process is: calculating the theoretical intensity ratio of the resonant doublet and non-resonant doublet of the element, and the optically thin time of plasma can be determined by matching these ratios with the measured values at different delay times. Using a series of standard samples to establish a univariate calibration curve of non-resonance line by conventional LIBS and using quasi-optically thin spectra to establish the univariate multi-segment calibration curve of resonance and non-resonance lines by SAF-LIBS. For quantitative measurements, the segment to which the unknown sample belongs is determined firstly by using the conventional LIBS calibration curve, and then the SAF-LIBS spectra and the resonance or non-resonance calibration curve that corresponds to the predetermined segment are used for implementing the quantitative analysis. The calibration results for Cu showed that the optimal delay time increased with the increase of the Cu content, and the resonance lines could be considered as quasi-optically thin only for Cu content no larger than 0.05%. With the increase of element content, the self-absorption effect became so serious that it was impossible to acquire any optically thin spectra. The non-resonance lines could be considered as quasi-optically thin over a wide content range of 0.01%~30%. However, when the content was larger than 50.7%, the optically thin lines could never be captured during the lifetime of plasma. The quantitative analysis of Cu showed that the resonance and non-resonance doublet based SAF-LIBS can effectively avoid the self-absorption effect. The linearity of each segment calibration curve is greater than 0.99, the absolute errors of two unknown samples are 0.01% and 0.1%, respectively, the limit of detection is 1.35×10^{-4} %, and the maximum measurable range is extended to 50.7%.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy; Self-absorption effect; Optically thin; Elemental analysis

(Received Nov. 28, 2018; accepted Mar. 19, 2019)

* Corresponding authors