

激光诱导击穿光谱自吸收效应校正方法的研究进展

邓凡¹, 胡桢麟², 崔灏灏², 张登², 唐云⁴, 赵志方², 曾庆栋^{2,3*}, 郭连波^{2*}

1. 华中科技大学光学与电子信息学院, 湖北 武汉 430074
2. 华中科技大学武汉光电国家研究中心激光与太赫兹功能实验室, 湖北 武汉 430074
3. 湖北工程学院物理与电子信息工程学院, 湖北 孝感 432000
4. 湖南科技大学物理与电子科学学院, 湖南 湘潭 411201

摘要 激光诱导击穿光谱作为一种新型的物质成分检测技术, 具有快速、实时、微损、原位、多元素同时分析等优势, 目前在环境监测, 食品安全, 选矿冶金, 生物医疗, 太空探测等多个领域都具有广泛应用。然而, 由于元素谱线的自吸收效应, 使得激光诱导击穿光谱谱线强度降低, 严重时甚至会使得特征谱线峰型产生凹陷(即“自蚀”现象), 定标曲线变弯曲, 导致该技术的元素检测精准度变差, 从而无法实现大规模商业应用。因此, 对激光诱导击穿光谱自吸收效应及其校正方法的探索, 一直以来是学者们研究的热点。综述了自吸收效应校正方法的研究进展, 分析了自吸收效应产生的物理机制, 分别从实验参数优化、物理辅助装置、自吸收模型和校正算法等多个角度对自吸收效应的几种主要校正方法进行了归纳和总结, 并对其优势和缺点进行了对比分析, 其中实验参数优化具有原理简单、易操作的优势; 能态选择性共振激发自吸收效应抑制效果稳定; 微波辅助激发成本较低, 可同时对多元素实现自吸收抑制; 自吸收系数法可直接量化自吸收效应强弱, 计算步骤简便且所需等离子体参数较少; 基于内参考线的自吸收校正算法计算效率高, 校正效果明显; 光学薄法可直接获取光学薄等离子体谱线, 避免理论误差。最后, 对自吸收效应未来的研究方向和发展趋势进行了展望。

关键词 激光诱导击穿光谱; 自吸收效应; 校正方法; 研究进展

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** R **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)10-2989-10

引言

激光诱导击穿光谱技术(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种新型的物质成分检测技术, 因其具有快速实时, 微损, 原位, 多元素同时分析, 无需或仅需简单样品制备, 环境适应性强, 工业现场原位检测等优势受到越来越多的关注^[1], 目前 LIBS 已经应用于环境监测^[2], 食品安全^[3], 选矿冶金^[4], 生物医疗^[5], 太空探测^[6]等多个领域。LIBS 的基本原理是利用高能量密度的激光脉冲烧蚀靶材, 激发产生等离子体, 通过采集分析等离子体所辐射的特征光谱实现对样品中的元素种类及其含量的分析检测。

然而, 由于等离子体时空演化行为的复杂性, LIBS 技术目前面临几个关键问题, 制约了 LIBS 技术的大规模应用。

自吸收效应^[7]是 LIBS 定量分析中最为棘手的问题之一, 其产生原因是激光和物质相互作用引起等离子体温度和电子数密度空间分布的不均匀, 等离子体内层粒子温度高, 外层粒子温度低, 当等离子体内层高能态粒子以光子的形式向外辐射能量时, 这些光子会被等离子体外层同种元素的低能级粒子所吸收, 从而导致 LIBS 谱线出现失真(轮廓变形、强度减弱等), 严重时会产生谱线的“自蚀”现象。即等离子体的自吸收效应破坏了元素特征光谱强度与元素浓度之间的线性关系, 导致 LIBS 技术定量分析精准度下降^[7]。作为一种物质组分检测技术, 其对元素浓度的精准定量分析能力是十分重要的, 决定了该技术能否实现大规模工业化和商业化应用。所以, 为突破 LIBS 的技术瓶颈, 进一步提高其定量分析的精准度, 对自吸收效应进行深入研究并寻求合适的解决方法成为近年来的研究热点。

收稿日期: 2020-09-04, 修订日期: 2021-01-12

基金项目: 国家自然科学基金项目(61575073, 61705064), 湖北省自然科学基金项目(2018CFB773)和湖南省自然科学基金项目(2020JJ5206)资助

作者简介: 邓凡, 1997年生, 华中科技大学光学与电子信息学院硕士研究生 e-mail: stefandeng@hust.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: jerry-z@hbeu.edu.cn; lbguo@hust.edu.cn

LIBS 技术发展至今, 已有许多专家学者对自吸收效应进行了研究, 包括对自吸收效应产生的物理机制, 自吸收效应的校正方法, 以及如何运用自吸收效应等。自吸收效应校正方法的研究主要包含三个方面, (1) 通过优化实验参数来降低自吸收效应; (2) 通过物理辅助装置对等离子体激发和演化过程进行宏观调控; (3) 在等离子体辐射传递模型中考虑自吸收效应, 并优化算法对采集到的光谱数据进行自吸收效应的后期校正。本文的主要内容是介绍 LIBS 等离子体自吸收效应的内在机理, 归纳总结了自吸收效应的几种主要校正方法, 以及对自吸收效应的运用方法。最后, 对自吸收效应研究的未来发展方向进行了展望。

1 自吸收效应产生的物理机制

根据 LIBS 的经典理论, 假设激光诱导等离子体处于局部热力学平衡 (local thermodynamic equilibrium, LTE) 和光学薄 (optically thin) 的理想状态, 此时等离子体向外辐射的光谱强度与其对应的元素浓度是成正比的。但实验中所激发出来的等离子体通常处于光学厚 (optically thick) 状态。这意味着等离子体的温度场分布处于不均匀分布状态, 内层等离子体温度高, 主要以激发态粒子为主; 而外层等离子体温度低, 基态粒子居多。当内层等离子体的激发态粒子向外辐射光子时被外层同类基态粒子所吸收, 导致光谱仪采集到的谱线强度比实际谱线强度低^[8]。

如图 1 所示, 等离子体中心处于激发态 E_1 的粒子自发辐射跃迁至基态 E_0 , 同时向外辐射波长为 λ 的特征光谱, 对应所发射的单光子能量为 $E_1 - E_0$ 。由于外层吸收区聚集大量的基态粒子, 当这些辐射光子经过外层低温等离子体区时, 正好被处于基态 E_0 的相同元素粒子所吸收, 产生自吸收效应, 即观测到的光谱强度降低。当自吸收效应严重时, 甚至会使得特征谱线的峰型产生凹陷, 形成双峰, 称为“自蚀”(如图 2 所示)^[9], 导致定标曲线在元素浓度较大时产生弯曲, 并且随着元素浓度进一步增大, 谱线强度反而降低, 严重破坏了等离子体辐射光谱强度与元素浓度之间的线性关系, 导致 LIBS 定量分析精准度差。

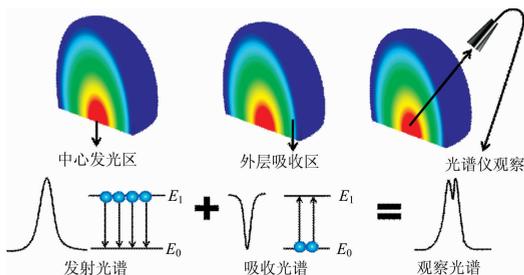


图 1 激光诱导等离子体中的自吸收效应原理图^[10]

Fig. 1 Schematic diagram of self-absorption in LIBS^[10]

2 自吸收效应的校正方法

由于自吸收效应对 LIBS 技术定量分析产生了诸多不利影响, 因此, 许多专家学者对自吸收效应的校正方法进行了

大量研究, 主要包括: (1) 通过优化实验参数 (激光参数, 时空分辨等) 降低自吸收效应; (2) 增加物理辅助装置对激光诱导等离子体演化过程进行调控, 例如采用 OPO 可调谐激光器对等离子体进行二次共振激发, 或利用微波发生装置对等离子体进行辅助激发等; (3) 基于自吸收效应的量化模型, 采用算法对自吸收效应进行校正, 比如成长曲线法, 自吸收系数法等。下面就自吸收效应校正方法展开详细分析。

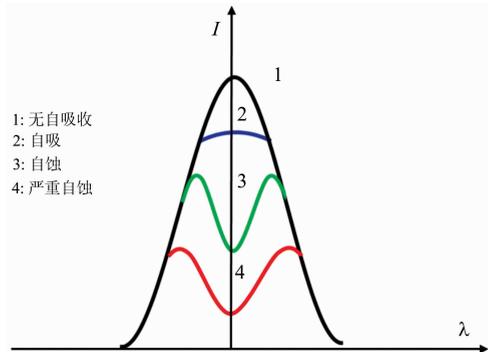


图 2 自吸收对谱线峰型的影响^[11]

Fig. 2 Effect of self-absorption on emission line shape^[11]

2.1 实验参数优化

激光与物质相互作用产生不均匀等离子体, 不均匀等离子体中内层粒子辐射的能量被外层同类基态粒子吸收, 是导致自吸收效应的直接原因。而在等离子体演化过程中, 随着延时和空间位置的变化, 等离子体分布也在不断变化。此外, 等离子体在向外辐射能量的过程中也受到环境气氛的影响。因此, LIBS 系统的实验参数 (激光参数, 等离子体时空分辨参数, 气氛参数等) 都有可能对自吸收效应产生影响, 通过优化实验参数可以对自吸收效应进行有效抑制。

2.1.1 激光参数

在激光与物质相互作用的过程中, 激光参数对等离子体的产生、演化过程都具有重要影响, 因此, 学者们通过调整激光参数来降低 LIBS 光谱的自吸收效应。2015 年, Zeng 等^[12]采用光纤传能的方法搭建 LIBS 系统 (fiber optic LIBS, FO-LIBS) 对生铁样品进行分析, 并将分析结果与传统 LIBS 进行了比较。结果显示, FO-LIBS 所产生的等离子体更均匀且更加接近于光学薄状态, 能够在一定程度上降低自吸收效应。因此, 其所得到的定标曲线 R^2 更佳, 定量误差更小。2019 年, Qiu 等^[13]对 FO-LIBS 的进一步研究显示, 激光在光纤内传输的过程中由高斯光束转化为平顶光束, 使得激光能量分布更加均匀, 这表明激光光束的能量分布与等离子体自吸收效应是具有关联的, 能量分布较均匀的激光光束所激发的等离子体自吸收效应较弱。

2019 年, Hai 等^[14]研究了激光能量、光谱采集延时以及 ICCD 门宽等参数对自吸收效应的影响, 结果显示, 提高激光能量密度可以显著降低自吸收效应, 在大气氛围下, 自吸收效应最弱的激光能量密度为 $18.2 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$, 最佳延时为 $0.5 \mu\text{s}$, 最佳门宽为 $1 \mu\text{s}$ 。2020 年, Cui 等^[15]研究了激光波长对 LIBS 自吸收效应的影响, 结果显示, 相较于使用 355 和 532 nm 的激光波长, 使用 1064 nm 的激光波长使 Al I

396.2 nm 谱线半高全宽分别下降了 39% 和 23%，K I 766.5 nm 谱线半高全宽分别下降了 58% 和 22%，这表明使用波长为 1 064 nm 的激光脉冲所激发出来的等离子体自吸收效应较弱，其原因在于激光波长的增大使得等离子体临界密度降低，穿过等离子体到达样品表面的激光较少，波长为 1 064 nm 的激光脉冲激发的等离子体规模更小。

2.1.2 等离子体时空分辨参数

由于等离子体具备时空演化特性，等离子体演化过程中，在不同的延时时间和空间位置上，其自吸收效应是不同的，一些学者对等离子体不同时空演化参数下的自吸收效应进行了研究。2005 年，Sherbini 等^[16]研究了 Al 元素谱线自吸收效应的演化特性，结果显示，Al 元素谱线自吸收效应在初期较弱，随着延时增大，自吸收效应逐渐增强。

2016 年，Yi 等^[17]研究了空间分辨 LIBS 中等离子体的自吸收效应，结果显示，通过优化等离子体的光谱采集空间分辨位置可以降低自吸收效应。此外，较高的激光能量和较短的光谱采集延时可以扩大弱自吸收区域。

2.1.3 气氛参数

等离子体特征参数和演化过程受气氛参数(气体种类，气压)影响较大，一些学者研究了不同气氛参数下等离子体的自吸收效应。2016 年，Hao 等^[18]研究了气氛气压对 LIBS 自吸收效应的影响，结果显示，将气压降低至 1 kPa 可以使谱线自吸收系数(self-absorption, SA)接近于 1，定标曲线相关系数 r 超过了 0.99，作者将其归因于气压的降低使得等离子体具有较低的粒子数密度，该实验说明降低气压是减弱等离子体自吸收效应的一种简单且有效的方法。

2017 年，Rezaei 等^[19]研究了不同气体对 Al 元素等离子体自吸收效应的影响，结果显示，氩气中 Al 等离子体自吸收效应相较于氮气中更显著，且随着时间的延迟，在两种气体当中 Al 等离子体自吸收效应逐渐减弱。

2.2 物理辅助装置

对实验参数进行了充分优化之后，通过外加物理辅助装置对 LIBS 等离子体演化过程进行调控，从而实现自吸收效应的校正。抑制自吸收效应的另一个重要方向，主要的物理辅助手段包括能态选择性共振激发，微波辅助激发，光纤激光器辅助烧蚀。以上三种物理辅助手段的共性在于实验装置皆存在两个等离子体激发源，一个用于产生等离子体，另一个用于对等离子体二次激发，其主要原理是通过二次激发将其能量耦合至外层等离子体，抑制等离子体外层粒子吸收内层粒子向外辐射的光子能量，进而实现对自吸收效应的校正。这种方法的优势在于从源头上抑制了自吸收效应产生的条件，但也增加了 LIBS 系统的复杂程度，且部分物理辅助装置价格较为昂贵。以下为对几种主要物理辅助手段的简要介绍。

2.2.1 能态选择性共振激发

能态选择性共振激发(laser stimulated absorption LIBS, LSA-LIBS)对 LIBS 自吸收效应进行校正，其原理是利用波长可调谐激光器对等离子体进行二次激发，使得等离子体外层基态粒子吸收可调谐激光器的能量后跃迁至激发态，从而抑制等离子体外层基态粒子对内层粒子所辐射能量的吸收，

进而实现对自吸收效应的校正，如图 3 所示为该技术对自吸收效应的校正作用原理图。

2015 年，李嘉铭等^[10]研究了该技术对 K, Mn, Al 等元素谱线自吸收效应的校正效果，结果显示，从峰型上可以明显观察到 LSA-LIBS 对自吸收效应的校正效果，且 K, Mn 和 Al 元素谱线的半高全宽相较于传统 LIBS 分别下降了 58%，25%，和 52%。2017 年，Li 等^[20]利用 LSA-LIBS 技术对 Cu 和 Cr 元素进行检测，并将检测结果和传统 LIBS 相对比，结果显示，传统 LIBS 在元素浓度较高时，自吸收效应较强，而 LSA-LIBS 在检测浓度较高的元素时仍能维持较低的自吸收效应。

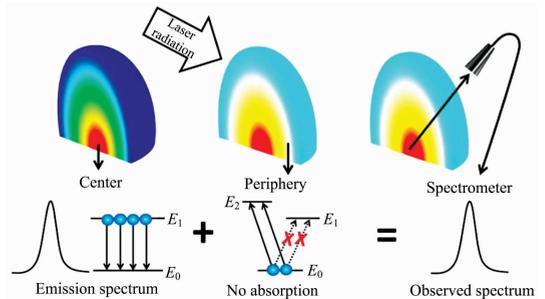


图 3 能态选择性共振激发校正自吸收效应的原理图^[20]

Fig. 3 Schematic diagram of self-absorption correction of LSA-LIBS^[20]

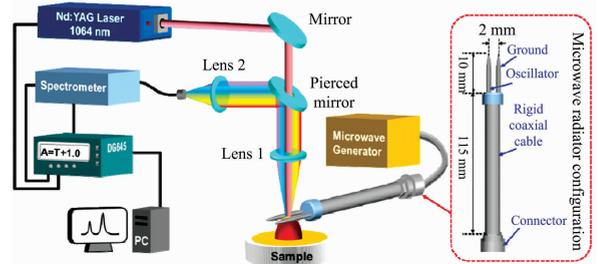


图 4 MAE-LIBS 系统装置图^[8]

Fig. 4 Schematic diagram of MAE-LIBS system^[8]

2.2.2 微波辅助激发

微波最初是等离子体的激发源之一，但其同样可实现对 LIBS 自吸收效应的抑制。不同之处在于 LSA-LIBS 是一次只针对单个元素的自吸收校正，而微波能量可被耦合至等离子体中的电子而不是某个特定的原子。因此，微波辅助装置可以实现对等离子体外层低温区域多种基态原子的激发，从而实现多元素谱线自吸收效应的校正。

2018 年，Tang 等^[8]首次利用微波辅助激发 LIBS(microwave assisted excitation LIBS, MAE-LIBS)来实现对多元素光谱自吸收效应的校正。如图 4 所示为此次实验的装置图，通过对钾长石样品的检测结果显示，MAE-LIBS 所激发光谱当中的 Na I 589.0 nm, Na I 589.6 nm, K I 766.5 nm, 以及 K I 769.9 nm 等谱线半高全宽相较于传统 LIBS 分别降低了 43%，43%，53% 以及 47%，这表明利用 MAE-LIBS 技术可实现对多元素光谱自吸收效应的有效校正。相较于 LSA-LIBS, MAE-LIBS 具有多元素谱线自吸收效应同时校

正以及成本较低等优势, 缺点在于 MAE-LIBS 稳定性还有待提高, 微波功率、天线形状以及天线相对于烧蚀点的位置等因素都会对自吸收效应的校正效果产生影响。

2.2.3 光纤激光器辅助烧蚀

光纤激光器辅助烧蚀(fiber laser ablation LIBS, FLA-LIBS)相较于 LSA-LIBS 和 MAE-LIBS 的物理辅助手段, 其共性在于都使用了两个等离子体激发源, 不同点在于光纤激光器辅助烧蚀是先使用光纤激光器将少量样品烧蚀成气体, 再使用传统的 Nd:YAG 激光器对该气体进行激发产生等离子体, 即先使用辅助装置再使用主激发源对样品进行作用。2019 年, Xiong 等^[21]采用光纤激光器辅助烧蚀(fiber laser ablation LIBS, FLA-LIBS)对铬铁矿样品进行了检测分选, 光纤激光器辅助烧蚀是先使用光纤激光器将少量样品烧蚀成气体, 再使用传统的 Nd:YAG 激光器对该气体进行激发产生等离子体, 即先使用辅助装置再使用主激发源对样品进行作用。结果显示, 相较于传统 LIBS 技术, 利用 FLA-LIBS 所得到的 Mg 和 Ca 元素定标曲线的拟合度分别由 0.841 和 0.847 提升至 0.954 和 0.859, 且通过 FLA-LIBS 所得到的谱线 SA 系数更高, 这表明 FLA-LIBS 对自吸收效应的校正具有一定效果。作者推测 FLA-LIBS 自吸收校正机理在于光纤激光器的准连续激光脉冲将固态的样品表面预先烧蚀成气溶胶状态, 并维持了等离子体的 LTE 状态, 有助于等离子体更有效地吸收主激发源的能量, 从而使等离子体达到准光学薄状态。FLA-LIBS 技术的优势在于辅助装置成本较低, 但该技术对光谱自吸收效应的校正效果并不显著, 且 FLA-LIBS 抑制自吸收效应的内在机理仍有待深入研究。

2.2.4 正交双脉冲

2020 年, Karnadi 等^[22]研究了空气环境下正交双脉冲 LIBS 对自吸收效应的校正作用, 不同于 FLA-LIBS, Karnadi 等采用两个 Nd:YAG 脉冲激光器, 第一束激光脉冲平行于样品表面并聚焦于样品表面上方, 第二束激光脉冲垂直于样品表面对其进行烧蚀。Karnadi 等认为正交双脉冲对自吸收校正作用的原理在于第一束激光脉冲在样品表面上方产生了强烈空气击穿, 使得该小范围区域处于接近真空(低压)的状态, 而低压状态有助于等离子体自吸收效应的抑制。结果显示, 该技术实现了对样品中 K 元素在 0.82~26.2 Wt% 浓度范围内谱线自蚀的消除且 SA 系数接近于 1。正交双脉冲 LIBS 技术的自吸收校正效果较好, 但需要两台 Nd-YAG 脉冲激光器, 增加了装置的复杂性且成本较高, 可尝试利用光路系统从一个激光光源中提取两束激光脉冲, 有助于降低该技术的成本。

2.3 理论模型和校正算法

对自吸收效应的校正不仅可以通过硬件系统方面如实验参数优化和物理辅助装置进行改进, 也可以通过后期数据处理的方法来进行校正, 一些学者在等离子体辐射传递模型中考虑自吸收效应, 实现对自吸收效应的量化描述, 最后基于模型设计相应的算法对自吸收效应进行校正。主要的理论模型包括成长曲线法、自吸收系数法、积分法和光学薄法等。主要的校正算法包括基于成长曲线的自吸收校正, 基于内参考线的自吸收校正和基于黑体辐射的自吸收校正。下面就几

种主要模型和校正算法展开详细介绍。

2.3.1 成长曲线法

成长曲线法(curve of growth, COG)最早在 1999 年由 Gornushkin 等^[23]应用于 LIBS 等离子体演化规律的研究。成长曲线法可以根据样品中待测元素的浓度, 谱线的跃迁参数以及谱线展宽等信息, 计算出等离子体的理论谱线强度, 以及等离子体由光学薄到光学厚状态的拐点浓度。以下为成长曲线法理论基础的简要介绍:

成长曲线法的核心在于建立待测元素谱线强度与样品中该元素跃迁粒子数密度之间的关系, 即

$$I = f(n_0) \quad (1)$$

式(1)中, I 为待测元素实际谱线强度(即不考虑自吸收效应以及仪器因素), n_0 为元素基态粒子数密度, 其与样品中该元素的浓度是正相关的, 根据火焰光谱学的经典理论

$$I = \alpha \frac{8\pi hc}{\lambda^3} \frac{n_j}{n_i} \frac{g_j}{g_i} \int (1 - e^{-k(\nu)l}) d\nu \quad (2)$$

式(2)中, α 为仪器参数, h 为普朗克常量, c 为光速, λ 为跃迁波长, n_j , n_i , g_j 和 g_i 分别为原子或离子高能级和低能级的粒子数密度和简并度, $k(\nu)$ 为与频率相关的吸收系数, l 为吸收路径长度。

吸收系数 $k(\nu)$ 又被定义为

$$k(\nu) = \frac{2\sqrt{\pi \ln 2}}{\Delta\nu_D} \frac{e^2}{m_e c} n_i f L(\nu) \quad (3)$$

式(3)中, $\Delta\nu_D$ 为谱线多普勒展宽, e 为电子核电荷数, m_e 为电子质量, c 为光速, f 为跃迁振子强度, $L(\nu)$ 为归一化线型函数, 在同时存在多普勒展宽和压力展宽的情况下, $L(\nu)$ 可被描述为 Voigt 线型, 当实验中的谱线展宽机制确定时, $L(\nu)$ 便是已知的, 而待测元素基态粒子数密度与样品中待测元素原子数密度是正相关的, 即 n_i 与样品中该元素的浓度是成比例的, 至此 LIBS 等离子体中某特定元素的粒子发生跃迁所辐射出的谱线强度与该元素在样品中的浓度之间的关系已建立。

2001 年, Aragon 等^[24]使用成长曲线法研究了等离子体光学厚度对其辐射光谱的影响, 将 7 条具有自吸收效应的 Fe 元素特征谱线作为研究对象建立了成长曲线(假定等离子体是均匀的且无基体效应)。本次实验探索了将成长曲线法应用于评估等离子体自吸收效应强弱的可行性, 在实际应用中, 可以利用该方法选择自吸收效应较弱的谱线进行元素的定量分析。2003 年, Aguilera 等^[25]研究了等离子体参数和成长曲线的时间分辨特性。结果表明, 对于原子谱线, 尽管其谱线强度随着时间推移在降低, 但自吸收效应却显著增大, 而对于离子谱线, 强度会随着时间推移迅速降低, 自吸收效应却没有显著变化。

2002 年, Bulajic 等^[7]提出了一种基于成长曲线的自吸收效应校正算法, 即利用成长曲线法来校正自由定标法(calibration free LIBS, CF-LIBS)中参与计算的谱线自吸收效应。该算法将 CF-LIBS 的应用范围由光学薄等离子体扩展至光学厚等离子体, 计算出无自吸收效应的成长曲线。如图 5 所示, 可明显观察到玻尔兹曼图线性度经过算法校正后有了较大提升。此外, CF-LIBS 对合金样品中的 Au, Cu, Ag 元素

的定量准确度相对于使用校正算法前也有了显著提升。

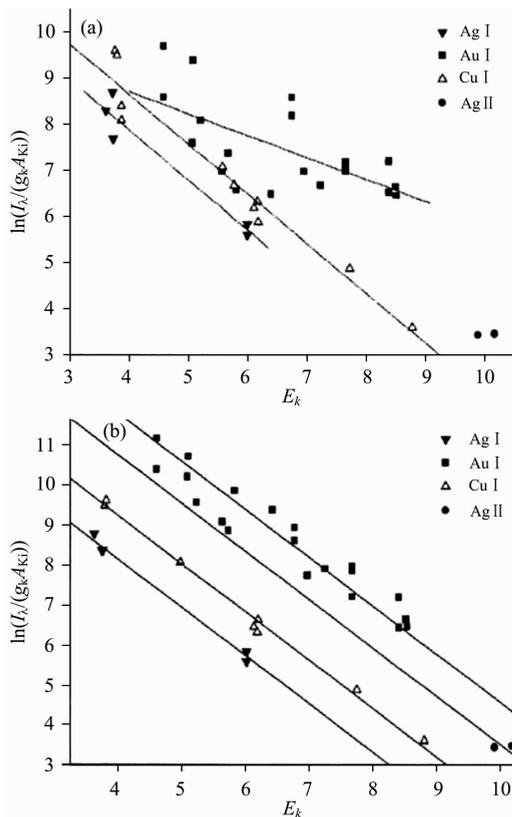


图 5 使用校正算法前(a)的玻尔兹曼图和使用校正算法后(b)的玻尔兹曼图^[7]

Fig. 5 (a): Boltzmann plot (without self-absorption correction); (b): Boltzmann plot (with self-absorption correction)^[7]

基于生长曲线法的模型理论复杂,公式推导较为繁琐,且需要准确详细的谱线参数信息和等离子体信息,包括谱线跃迁参数、等离子体温度、谱线跃迁振子强度等。此外生长曲线法无法直接对自吸收效应进行准确量化,目前,关于生长曲线法的研究大多集中在利用其获取等离子体相关参数,如等离子体碰撞截面,柱截面面积,柱密度等。

2.3.2 自吸收系数法

自吸收效应对 LIBS 光谱的影响直接表现为谱线线型和强度发生变化,对具有自吸收效应的谱线进行校正,第一步便要自吸收效应的强弱进行量化。2005 年, Sherbini 等^[16]提出自吸收系数法,采用实际谱线强度与无自吸收谱线强度之比即 SA 系数,作为衡量谱线自吸收效应强弱的评价标准。该方法建立在均匀等离子体模型基础之上,其对于量化自吸收效应的精确度依赖于等离子体电子数密度和谱线 Stark 展宽系数的准确程度,以下为自吸收系数法理论基础的简要介绍:

SA 系数被定义为在中心波长(即特征谱线波长)处具有自吸收效应的谱线强度 $I(\lambda_0)$ 和无自吸收效应的谱线强度 $I_0(\lambda_0)$ 之比,其具有如式(4)关系

$$SA = \frac{I(\lambda_0)}{I_0(\lambda_0)} = \frac{1 - e^{-k(\lambda_0)l}}{k(\lambda_0)l} = \Delta\lambda_0 \frac{1 - e^{-\frac{k}{\Delta\lambda_0}}}{K} \quad (4)$$

式(4)中, $K = 2 \frac{e^2}{mc^2} n_i f \lambda_0^2 l$, e 为电子核电荷数, m 为电子质量, f 为跃迁振子强度, $\Delta\lambda_0$ 为无自吸收效应谱线半高全宽(full width at half maxima, FWHM)。由式(4)可知,当等离子体处于光学薄状态即谱线不存在自吸收效应时,SA 的值为 1,当自吸收效应增强,SA 值会逐渐减小,直至等离子体处于光学厚状态,此时 SA 值无限接近于 0。同样地,自吸收效应会对等离子体辐射的谱线线型产生影响进而影响谱线展宽,根据谱线半高宽的定义(即 $\lambda = \lambda_0 \pm \Delta\lambda_0/2$ 时, $I(\lambda)$ 值为 $I(\lambda_0)/2$),可将实测谱线型函数 $I(\lambda)$ 除以中心波长的谱峰强度值 $I(\lambda_0)$,方程如式(5)所示

$$\frac{I(\lambda)}{I(\lambda_0)} = \frac{1 - e^{-k \frac{\Delta\lambda_0}{4(\lambda - \lambda_0)^2 + \Delta\lambda_0^2}}}{1 - e^{-\frac{k}{\Delta\lambda_0}}} \quad (5)$$

联立式(4)和式(5),可解得 SA 的具体计算公式,如式(6)所示:

$$SA = \left(\frac{\Delta\lambda}{2\omega_s n_e} \right)^{1/\alpha} \quad (6)$$

式(6)中, $\Delta\lambda$ 为待测特征谱线半高全宽, α 值为 -0.54 , ω_s 和 n_e 分别为 Stark 展宽系数和等离子体的电子数密度, Stark 展宽系数可以在文献中查找,电子数密度则可以根据无自吸收效应谱线的 Stark 展宽来计算,由于通常 LIBS 实验会伴随样品上方环境中的水蒸气(H_2O)同样品表面一起被烧蚀激发,从而在光谱中会出现 H 元素的特征谱线,研究表明, H_α 656.27 nm 谱线具有高信背比,持续时间长, Stark 展宽较大且无自吸收等优点,因此,选择 H_α 656.27 nm 谱线来计算等离子体电子数密度,该条谱线的 Stark 展宽与电子数密度存在如式(7)关系^[26]

$$n_e(H_\alpha) = 8.02 \times 10^{12} \left(\frac{\Delta\lambda_{1/2}}{\alpha_{1/2}} \right)^{3/2} \text{ cm}^{-3} \quad (7)$$

式(7)中, $\Delta\lambda_{1/2}$ 为 H_α 656.27 nm 谱线的半高全宽, $\alpha_{1/2}$ 为关于电子数密度和等离子体温度的弱函数,其具体值可在文献中查找^[26],至此,根据光谱信息以及少数几个可以在文献中查找数值的参数即可量化谱线的自吸收效应,该方法对于谱线自吸收效应的校正具有重大意义。

类似地,2009 年, Hannachi 等^[27]提出了一种逸出因子法,逸出因子即从等离子体中逸出的真实辐射通量与从光学薄等离子体(即无自吸收效应的等离子体)中逸出的辐射通量之比,其计算方法与自吸收系数法类似,其使用逸出因子对实测谱线强度值进行自吸收校正,从而获得更加可信的等离子体温度和电子数密度。

由于前文所提到的 SA 系数的量化方法依赖于电子数密度的准确度或已知谱线 Stark 展宽系数,然而在某些实验中无法满足这两个条件。2010 年, Bredice 等^[28]提出了一种基于玻尔兹曼斜线法的 SA 计算方法,若能找到待测元素处于光学薄状态的参考谱线,则可以根据参考谱线和目标谱线在两个不同温度下的谱线强度以及这些谱线的跃迁上能级计算得到自吸收系数 SA,无需任何等离子体参数(如等离子体温度,电子数密度)和发射谱线系数(如跃迁几率)。其将 Ag 元

素浓度为 99.9% 金属样品作为研究对象, 得到了 Ag 元素几条主要特征谱线(包含共振线和非共振线)SA 系数的时间演化过程。

2013 年, Jung-Hwan 等^[29]将 CIGS 太阳能电池薄膜作为研究对象, 通过引入光谱自吸收校正和归一化算法, 使得 CIGS 薄膜样品中 Se 元素和 Cu 元素的光谱强度之比与其浓度之比的相关性由 0.816 提升至 0.952, 对 CIGS 薄膜样品中 Se 元素的定量分析的相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)由 5.66 降低至 3.58。2014 年, Rezaei 等^[30]分别在定标曲线法和人工神经网络(artificial neural network, ANN)对 Al 样品中的六个元素 Mn, Si, Cu, Fe, Zn 和 Mg 定量分析的过程中引入自吸收效应校正, 研究比较了自吸收校正分别对两种定量分析方法准确度的提升效果, 结果显示, 在引入自吸收校正算法之后, ANN 对 Mn, Cu, Fe, Zn 和 Mg 元素的定量分析结果要优于定标曲线法对上述五种元素的定量分析结果。同年, Shirvani-Mahdavi 等^[31]采用了一种特殊的基于谱线峰值的模型对合金样品中的 Au, Cu, Ag 元素进行定量分析, 并对谱线进行自吸收校正, 结果显示, 该方法对 Au 元素的测量误差由未进行自吸收校正时的 3.56% 下降至校正之后的 0.34%。

2009 年, Sun 等^[32]提出了一种基于内参考线的自吸收效应校正算法(internal reference for self-absorption correction, IRSAC)实现对 CF-LIBS 中谱线自吸收效应的校正, 首先对样品中存在的每个元素都选择一条内标线, 根据该内标线来计算 CF-LIBS 中所采用每一条谱线的 SA 系数, 最后通过回归算法实现对自吸收效应的最优校正, 该算法的具体步骤如图 6 所示, 结果显示, 通过 IRSAC 所得到的等离子体温度和样品元素定量分析结果比传统 CF-LIBS 所得到的结果更加准确。

根据 LIBS 基础理论中的辐射传递公式, 黑体辐射为辐射传递公式中的重要组成部分。2019 年, Li 等^[33]提出了一种用于 CF-LIBS 的基于黑体辐射的自吸收校正算法。文章指出, 对于符合 LTE 状态的等离子体, 受激辐射和受激吸收是造成等离子体自吸收效应的内因, 因此, 需要校正等离子体中受激辐射和受激吸收对等离子体辐射光谱的影响。实验结果显示, 该基于黑体辐射校正自吸收效应算法提高了谱线玻尔兹曼图的线性度以及定量分析结果的准确性。

基于自吸收系数法的量化模型和校正算法理论较为简单明了, 计算所需等离子体和谱线参数信息较少, 可直接对受到自吸收效应影响的谱线强度和线宽进行校正, 是目前应用较多的自吸收效应校正方法, 但该方法计算过程所需的 Stark 展宽系数较难获取, 且必须找到一条无自吸收效应的谱线参与计算, 仍需要针对该方法的短板进行深入研究并加以改进。

2.3.3 分层积分法

自吸收效应发生的根本原因是等离子体外层低密度的基态粒子对等离子体内层高密度的高能级粒子所辐射能量的吸收, 因此, 对自吸收效应进行描述的理论模型的另一个方向是将等离子体划分为内外两层分别进行描述。2001 年, Lazić 等^[34]在 CF-LIBS 的基础之上提出了这种划分内外层等离子

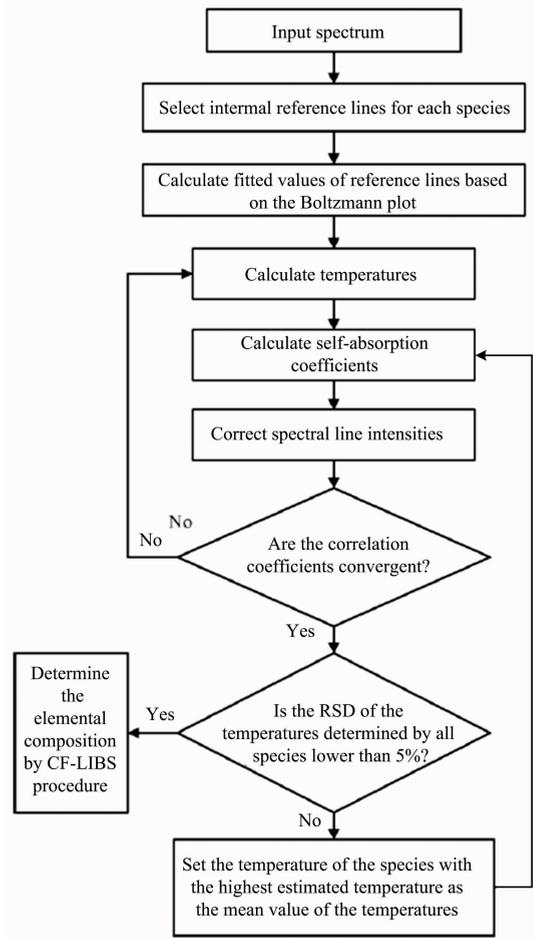


图 6 基于内参考线的自吸收效应校正算法基本步骤图^[32]

Fig. 6 Flow diagram of IRSAC algorithm^[32]

体的自吸收效应模型, 等离子体内层视为光学厚状态, 外层视为光学薄状态, 假设内外层等离子体符合 LTE 状态, 将内层等离子体视作粒子数密度均匀的圆柱体, 利用积分的思想将圆柱状的等离子体切割成多层厚度为 δL 的薄等离子体, 分别计算每层薄等离子体对谱线强度的贡献, 将其与外层等离子体对谱线强度的贡献叠加起来即为总的谱线强度, 由此可得到利用 CF-LIBS 计算出来的元素浓度 c_m 与样品中该元素的实际浓度之间关系

$$c_m = \frac{a_1}{a_2} (1 - e^{-a_2 c_E}) + a_3 c_E \quad (8)$$

式(8)中, a_1 和 a_2 为基于光学厚等离子体的粒子跃迁特性相关的参数(吸收系数, 跃迁几率, 配分函数等), a_3 为基于光学薄等离子体的粒子跃迁特性相关参数, a_1 , a_2 和 a_3 都可以通过测量计算浓度 c_m 和真实浓度 c_E 之间的关系曲线拟合得到, 通过标准样品建立拟合曲线建立模型后, 即可采用未知样品的光谱信息计算其 c_m , 从而推导出未知样品中所求元素真实浓度 c_E 。Lazić 等^[34]采用该模型对南极海洋沉积物进行 LIBS 检测, 实验结果表明, 对于南极海洋沉积物中大部分元素, 该模型对元素浓度的检测误差均小于 20%。

2.3.4 光学薄法

等离子体处于光学薄状态时, 辐射的谱线可视为不存在自吸收效应, 2017 年, Hou 等^[35]报道的自吸收免疫法(self-absorption-free laser-induced breakdown spectroscopy, SAF-LIBS), 通过寻找双重吸收谱线真实比值和理论比值相匹配的时间窗口从而得到光学薄状态谱线, 该方法从理论角度解释了延时参数优化对自吸收效应的抑制作用。等离子体处于光学薄状态时, 其所辐射出来的双重吸收谱线强度之比的理论值可以通过式(9)计算得到

$$\frac{I_1}{I_2} = \left(\frac{\lambda_{m,z}}{\lambda_{k,z}} \right) \left(\frac{A_{m,z}}{A_{k,z}} \right) \left(\frac{g_{m,z}}{g_{k,z}} \right) \exp \left(- \frac{E_{k,z} - E_{m,z}}{k_B T} \right) \quad (9)$$

式(9)中, I_1 和 I_2 分别为粒子在 $k-i$ 能级和 $n-m$ 能级之间跃迁所辐射出来的谱线强度, Z , λ , A , g 分别为粒子电离态, 跃迁波长, 跃迁几率, 简并度, E , k_B 和 T 分别为粒子能级, 玻尔兹曼常数, 等离子体温度。选择上能级相同或接近的双重吸收线, 其谱线比值在等离子体时间演化过程中出现重复性的可能性可降至最低, 找出实测双重吸收谱线的比值与其理论比值相匹配的时间窗口即可得到光学薄状态的谱线, 进而根据处于光学薄状态(自吸收效应可被忽略)的谱线对样品中的元素进行定量分析, 结果显示, 与传统 LIBS 相比, SAF-LIBS 将定标曲线的拟合度由 0.86 提升至 0.98, 平均绝对误差由 1.2% 降至 0.13%。2019 年, Hou 等^[36]将共振线和非共振线引入 SAF-LIBS 以扩展该方法的元素分析浓度范围, 同时提高了定标曲线的相关系数, 并降低了元素定量分析的相对误差和检测限。

2.3.5 其他方法

2009 年, 由 Moon 等^[37]提出将反射镜法应用于 LIBS 自吸收效应的研究, 如图 7 所示为反射镜法的装置示意图, 反射镜法的原理是沿着光谱仪采集光谱的光轴方向, 在等离子体另一侧放置一个球面反射镜, 且该球面反射镜与等离子体的距离为该反射镜的两倍焦距, 这样等离子体将在其自身位置形成一个等大倒立的实像, 等离子体和其实像所发出的光谱叠加起来被采集至光谱仪当中, 同时, 球面反射镜会将等离子体的光学路径长度增大一倍, 考虑反射镜的折射以及传输损耗, 使用了球面反射镜和未使用球面反射镜分别得到的光谱强度之比为 R_λ , 利用 R_λ 来表示无自吸收效应谱线强度与有自吸收效应的谱线强度之比 k_λ , 实验结果表明, 该反射镜法可以在无需建立成长曲线的情形下来对自吸收效应进行快速评估。

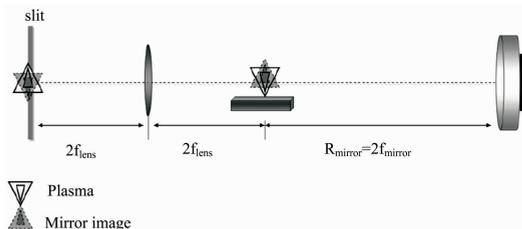


图 7 反射镜法装置示意图^[37]

Fig. 7 Schematic diagram of reflecting mirror^[37]

射镜法, 提出了一种简单的对光谱自吸收效应进行校正的解析表达式, 校正后的无自吸收光谱 F_0 可由式(10)得到

$$F_0 = \frac{2F_1}{1 + \frac{F_2 - F_1}{GF_1}} \quad (10)$$

式(10)中, F_1 为未使用反射镜的光谱强度, F_2 为使用反射镜的光谱强度, G 为考虑镜面反射率、透镜立体角以及透射率等因素造成的光谱强度损耗因子。

2.4 小结

自吸收效应的各种校正方法具有各自的应用范围、优势和缺点, 如部分实验参数优化方法对自吸收效应进行校正的内在机理暂不明确; 能态选择性共振激发需要的物理辅助设备价格昂贵, 基于成长曲线法的一些模型算法, 理论复杂且计算步骤繁琐; 自吸收系数的计算建立在已知 Stark 展宽系数的条件下, 因此需要根据不同的实验条件来选择合适的自吸收效应校正方法。如表 1 所示, 对比展示了各个自吸收效应校正方法的特点。

3 对自吸收效应的运用

对于自吸收效应, 除了对其校正方法的研究之外, 还有学者转换了一种思路, 从具有自吸收效应的谱线当中获取有价值的等离子体特征参数(温度, 电子数密度, Stark 展宽等), 进而辅助 LIBS 定量分析, 将 LIBS 技术自吸收效应这一大劣势转化为可加以利用的优势。Cristoforetti 等^[39]提出一种柱状密度法, 对具有自吸收效应谱线的柱密度进行测量从而得到等离子体中元素浓度之比以及等离子体温度和粒子数密度, 该方法建立在均匀等离子体以及局部热力学平衡状态的基础之上, 除此之外, 该方法的准确度还受到谱线 Stark 展宽系数和跃迁振子强度的影响, 柱密度法的创新性在于其具有无需谱线强度即可进行等离子体诊断和定量分析的潜力。

Aragon 等^[40]将成长曲线法的理论基础辐射传递方程结合玻尔兹曼方程和萨哈方程来对成长曲线法进行了一般化, 即 C-Sigma 图法, 该模型建立了谱线吸收截面与普朗克辐射归一化谱线强度之间的关系, 通过将测量得到的 C-Sigma 点拟合至计算得到的 C-Sigma 曲线当中, 可得到等离子体电子数密度、温度和粒子面密度等参数, 在有效范围内, 根据这些参数以及谱线的原子信息可以对谱线强度和谱线的自吸收效应进行预测。Safi 等^[41]对柱状密度法和 C-Sigma 图法进行了比较和讨论, 由于这两种方法所采用等离子体模型的局限性以及数值计算的复杂度导致其在许多实际情况下无法适用, 最后, 作者提出了一种扩展 C-Sigma 图法, 该方法结合了柱密度法和传统 C-Sigma 图法的优势, 并降低了数值计算的复杂度。

元素的同位素丰度会影响其自吸收谱线吸收峰中心波长, Touchet 等^[42]利用自吸收效应进行大气环境下的 LIBS 同位素检测, 主要原理是建立自蚀谱线吸收峰中心波长和同位素丰度之间的线性关系, 作者利用该方法对 Li 同位素丰度进行检测, 结果显示, 对 Li 同位素丰度的定量相对误差约为 6%。

2014 年, Burger 等^[38]采用 CCD 相机的成像模式结合反

表 1 各种自吸收效应校正方法的特点

Table 1 The characteristics of various self-absorption correction methods

类别	方法	优势	劣势
实验参数	实验参数优化	原理简单易操作	机理研究有待深入
物理 辅助 装置	共振激发	自吸收效应抑制效果稳定良好	辅助装置价格昂贵 每次仅针对单个元素
	微波辅助激发	辅助装置价格便宜 同时对多元素实现自吸收抑制	自吸收抑制效果不稳定 抑制原理有待更深入的研究
	光纤激光辅助烧蚀	辅助装置价格便宜	自吸收效应抑制效果不够明显 抑制原理有待更深入的研究
	正交双脉冲	自吸收效应抑制效果较好	辅助装置成本较高 光路较为复杂
量化 模型 和 校正 算法	成长曲线法	可定性评估自吸收效应强弱 可判断是否存在基体效应	计算过程繁琐 需要较多的谱线信息(跃迁参数、等离子体温度、谱线跃迁振子强度)
	自吸收系数法	可直接量化自吸收效应强弱 无需谱线跃迁信息 计算所需参数较少 可对谱线强度和线宽进行校正	需要斯塔克展宽系数(部分元素难以获取) 需要无自吸收谱线作为参考
	基于成长曲线法的自吸收校正算法	扩展了 CF-LIBS 的应用范围	计算过程繁琐 理论较为复杂
基于内参考线的自吸收校正算法	基于内参考线的自吸收校正算法	原理较为简单 计算效率高 自吸收效应校正效果明显	每个元素必须采集到不存在自吸收效应的谱线
	基于黑体辐射法的自吸收校正算法	原理简单 计算效率高 无需谱线展宽系数 可校正谱线玻尔兹曼图 可获得系统光谱收集效率	玻尔兹曼图线性系数提升较小(不超过 0.12)
	积分法	可降低基体效应 提升定量分析稳定性	计算过程繁琐 对于部分元素不适用
	光学薄法	可直接获取光学薄等离子体谱线 可避免理论误差	必须采集时间分辨光谱
反射镜法	辅助装置价格便宜 结构简单	计算过程繁琐 易受谱线线型影响	

可见,自吸收效应作为等离子体自身的本质特征,在理论建模时就将其考虑进去而不是选择通过复杂的方法对其进行消除,是近年来自吸收研究一个新的热点。通过柱密度法和 C-Sigma 图法来实现从自吸收谱线中获取等离子体温度,电子数密度等重要参数信息,从而辅助 LIBS 定量分析,还可以利用自吸收效应进行同位素检测,随着对自吸收效应更加深入的了解,其具有的内在价值将更好地为人们所利用。

4 总结和展望

对近二十年来 LIBS 自吸收效应的研究进展进行了综述,包括自吸收效应的物理机制、校正方法以及如何正确使用自吸收效应等问题进行了探讨;对自吸收效应的各种校正方法进行了归纳、对比和总结。目前对物理辅助装置的自吸

收校正作用的研究多数为定性研究,需要深入探究物理辅助装置对等离子体中粒子调控的具体作用机理,从而提高物理辅助装置对自吸收效应校正效果的稳定性。而对于量化模型和校正算法,可从建立模型和校正算法库入手,针对不同的实验条件,不同的待测元素,不同的谱线参数信息,来选取相适应的模型和校正算法,从而实现自吸收效应的快速校正。此外,利用自吸收效应去获取等离子体信息来辅助定量分析的方法作为研究自吸收效应的另一个重要方向,仍需要更加深入地探索和完善。

随着人们对自吸收效应的物理机制、校正方法和利用方法研究的不断深入,自吸收效应必将得到更加有效的控制,LIBS 技术所具有的实时、快速、微损以及多元素同时分析等优势,必将在各种分析技术中更加凸显出来,从而使其大规模应用成为一种可能。

References

- [1] Hahn D W, Omenetto N. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66(4): 347.
- [2] Harmon R S, Russo R E, Hark R R. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 87: 11.
- [3] Multari R A, Cremers D A, Dupre J A M, et al. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(36): 8687.
- [4] JIA Yun-hai, LIU Jia(贾云海, 刘 佳). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2020, 40(8): 2611.
- [5] Singh V K, Rai A K. *Lasers in Medical Science*, 2011, 26(5): 673.
- [6] Sallé B, Lacour J-L, Vors E, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(9): 1413.
- [7] Bulajic D, Corsi M, Cristoforetti G, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(2): 339.
- [8] Tang Y, Li J, Hao Z, et al. *Optics Express*, 2018, 26(9): 12121.
- [9] Cowan R D, Dieke G H. *Reviews of Modern Physics*, 1948, 20(2): 418.
- [10] Li J M, Guo L B, Li C M, et al. *Optics Letters*, 2015, 40(22): 5224.
- [11] TANG Yun(唐 云). *Doctoral Dissertation(博士论文). Study on the Method of Self-Absorption Effect Inhibition in Laser-Induced Breakdown Spectroscopy(激光探针自吸收效应抑制方法研究)*. *Huazhong University of Science & Technology(华中科技大学)*, 2019.
- [12] Zeng Q, Guo L, Li X, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(2): 403.
- [13] Qiu Y, Wu J, Zhang Z, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 155: 12.
- [14] Hai R, He Z, Yu X, et al. *Optics Express*, 2019, 27(3): 2509.
- [15] Cui H, Tang Y, Ma S, et al. *Optik*, 2020, 204: 164144.
- [16] El Sherbini A, El Sherbini T M, Hegazy H, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(12): 1573.
- [17] Yi R, Guo L, Li C, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(4): 961.
- [18] Hao Z, Liu L, Shen M, et al. *Optics Express*, 2016, 24(23): 26521.
- [19] Rezaei F, Karimi P, Tavassoli S. *Applied Optics*, 2013, 52(21): 5088.
- [20] Li J, Tang Y, Hao Z, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(11): 2189.
- [21] Xiong Z, Hao Z, Li X, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(8): 1606.
- [22] Karnadi I, Pardede M, Tanra I, et al. *Scientific Reports*, 2020, 10(1): 13278.
- [23] Gornushkin I, Anzano J, King L, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1999, 54(3-4): 491.
- [24] Aragon C, Bengoechea J, Aguilera J. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(6): 619.
- [25] Aguilera J, Bengoechea J, Aragón C. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2003, 58(2): 221.
- [26] El Sherbini A, Hegazy H, El Sherbini T M. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(5): 532.
- [27] Hannachi R, Teulet P, Taieb G, et al. *High Temperature Material Processes: An International Quarterly of High-Technology Plasma Processes*, 2009, 13(1): 45.
- [28] Bredice F O, Rocco H O D, Sobral H M, et al. *Applied Spectroscopy*, 2010, 64(3): 320.
- [29] In J H, Kim C K, Lee S H, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(8): 1327.
- [30] Rezaei F, Karimi P, Tavassoli S. *Applied Physics B*, 2014, 114(4): 591.
- [31] Shirvani-Mahdavi H, Shoursheini S Z, Gholami H, et al. *Applied Physics B*, 2014, 117(3): 823.
- [32] Sun L, Yu H. *Talanta*, 2009, 79(2): 388.
- [33] Li T, Hou Z, Fu Y, et al. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1058: 39.
- [34] Lazic V, Barbini R, Colao F, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(6): 807.
- [35] Hou J, Zhang L, Yin W, et al. *Optics Express*, 2017, 25(19): 23024.
- [36] Hou J, Zhang L, Zhao Y, et al. *Optics Express*, 2019, 27(3): 3409.
- [37] Moon H-Y, Herrera K K, Omenetto N, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(7): 702.
- [38] Burger M, Skočić M, Bukvic S. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 10151.
- [39] Cristoforetti G, Tognoni E. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 7963.
- [40] Aragón C, Aguilera J. *Journal of Quantitative Spectroscopy and Radiative Transfer*, 2014, 149: 90.
- [41] Safi A, Tavassoli S H, Cristoforetti G, et al. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(13): 8595.
- [42] Touchet K, Chartier F, Hermann J, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, 168: 105868.

Progress in the Correction of Self-Absorption Effect on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

DENG Fan¹, HU Zhen-lin², CUI Hao-hao², ZHANG Deng², TANG Yun⁴, ZHAO Zhi-fang², ZENG Qing-dong^{2,3*}, GUO Lian-bo^{2*}

1. School of Optical and Electronic Information, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China
2. Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Laser and Terahertz Division, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China
3. School of Physics and Electronic-Information Engineering, Hubei Engineering University, Xiaogan 432000, China
4. School of Physics and Electronic Science, Hunan University of Science and Technology, Xiangtan 411201, China

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), as a new material composition detection technology, has lots of advantages such as rapid, real-time, micro-damage, in-situ, multi-element analysis and so on. At present, it has been widely used in environmental monitoring, food safety, mineral processing and metallurgy, biomedicine, space exploration and other fields. However, due to the self-absorption, the spectral intensity is reduced. In severe cases, the line profile is even sunken in the centrum (“self-reversal”). The linear coefficient of calibration curve decreases, resulting in the deterioration of the accuracy of element detection, so that large-scale commercial applications cannot be realized. Therefore, the exploration of the self-absorption effect and its correction methods has always been the research hotspot. In this review, the progress of the correction method and the physical mechanism of self-absorption are reviewed. The main correction methods are summarized from the perspectives of experiment parameters optimization, physical assist device, self-absorption model and correction algorithm, respectively. The advantages and disadvantages of the primary correction methods are compared and analyzed. The experiment parameters optimization has the advantages of simple principle and operation. The effect of self-absorption reduction of laser stimulated absorption LIBS (LSA-LIBS) is stable. Microwave assisted excitation LIBS (MAE-LIBS) can reduce the self-absorption effect of multiple elements simultaneously and cost low. The self-absorption coefficient method can directly quantify the degree of self-absorption effect, has simple calculation steps and requires less plasma parameters. The self-absorption correction algorithm based on internal reference line has high calculation efficiency and obvious correction effect. Optically thin method can directly obtain optically thin spectral lines to avoid theoretical errors. Finally, the future research direction and development trend of self-absorption is prospected in our opinion.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); Self-absorption; Correction methods; Research progress

(Received Sep. 4, 2020; accepted Jan. 12, 2021)

* Corresponding authors