



共轴变焦激光诱导击穿光谱定量分析

李欣 吕正一 崔博伦 张家铭 刘紫莹 黄荀 赵天卓

Quantitative analysis of coaxial zoom laser-induced breakdown spectroscopy

Li Xin, Lv Zhengyi, Cui Bolun, Zhang Jiaming, Liu Ziyang, Huang Xun, Zhao Tianzhuo

在线阅读 View online: <https://doi.org/10.3788/IRLA20230310>

您可能感兴趣的其他文章

Articles you may be interested in

基于激光诱导击穿光谱的燃煤热值定量分析

Quantitative analysis of heat value of coal by laser-induced breakdown spectroscopy

红外与激光工程. 2017, 46(7): 734001 <https://doi.org/10.3788/IRLA201746.0734001>

激光诱导击穿光谱的飞灰碳含量定量分析方法

Quantitative analysis method of unburned carbon content of fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy

红外与激光工程. 2021, 50(9): 20200441 <https://doi.org/10.3788/IRLA20200441>

基于激光诱导击穿光谱技术的生铁中硅锰钛偏析的同步分析

Simultaneous analysis of Si, Mn and Ti segregation in pig iron by laser-induced breakdown spectroscopy

红外与激光工程. 2018, 47(8): 806003 <https://doi.org/10.3788/IRLA201847.0806003>

基于背景扣除法消除土壤基底中Al元素干扰的LIBS实验研究

LIBS experimental study of eliminating the interference of Al element in soil base based on background subtraction method

红外与激光工程. 2021, 50(1): 20200136 <https://doi.org/10.3788/IRLA20200136>

机器学习结合激光诱导击穿光谱技术铁矿石分类方法

Classification of iron ore based on machine learning and laser induced breakdown spectroscopy

红外与激光工程. 2021, 50(5): 20200490 <https://doi.org/10.3788/IRLA20200490>

大气颗粒物中重金属的双脉冲激光诱导击穿光谱研究

Analysis of the heavy metals in atmospheric particulate matter using dual-pulsed laser-induced breakdown spectroscopy

红外与激光工程. 2019, 48(10): 1005006 <https://doi.org/10.3788/IRLA201948.1005006>

共轴变焦激光诱导击穿光谱定量分析

李欣^{1,2}, 吕正一³, 崔博伦^{1,2}, 张家铭¹, 刘紫莹¹, 黄荀¹, 赵天卓^{4,5*}

- (1. 北京空间机电研究所, 北京 100094;
2. 北京市航空智能遥感装备工程技术研究中心, 北京 100094;
3. 航天东方红卫星有限公司, 北京 100094;
4. 中国科学院大学, 北京 100049;
5. 中国科学院空天信息创新研究院, 北京 100094)

摘要: 在诸如火星探测等极端环境原位检测应用中,共轴变焦距激光诱导击穿光谱技术发挥了重要作用。为了充分发挥变焦系统的应用效能,距离校正必不可少。现有距离校正方法多为针对单一场景的经验算法,适用范围有限。因此,提出一种基于等离子体物理的参考脉冲诊断法,无需标定设备响应即可诊断等离子体温度,进而实现变焦距定量分析。对比了所提出算法与 Saha-Boltzmann 法的诊断结果,最大相对误差小于 8%。采用 13 块铝基标准样品进行了变焦距定量实验,9 块于 2 m 处建立定量模型,4 块分别于 1.5、2、2.4、2.7、3 m 处进行检测。反演结果中含量超过 1% 的元素,11 号样品中 Si 的相对误差最大,为 16%,其余大部分小于 8%;含量低于 1% 的元素,大部分相对误差在 10%~30% 之间,验证了所提出的方法能够实现变焦距激光诱导击穿光谱定量分析。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 变焦距检测; 定量分析; 参考脉冲诊断法

中图分类号: O433.4 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20230310

0 引言

激光诱导击穿光谱技术 (Laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 通过激光直接烧蚀远距离的待分析物,激发形成等离子体并收集其演化过程中产生的光谱信息,进而分析物质的元素组成。由于其远距离探测、无需样品预处理、近乎全元素分析以及可实现逐层探测等技术特点,被广泛应用于各种恶劣条件下的原位检测中,包括熔融合金在线检测^[1]、核材料检测^[2]、水下原位检测^[3] 以及外星地表探测^[4] 等。LIBS 在这些领域中取得了一系列重要成果,尤其是外星地表探测。2012 年,“好奇者号”搭载了首台用于火星岩土成分分析的 LIBS 设备 ChemCam 登陆火星开展研究^[5]; 2021 年,“毅力号”搭载了升级版的 SuperCam,集成了 LIBS、拉曼光谱、反射光谱测定功能^[6]; 同年中国首台火星车“祝融号”也搭载了 LIBS 设备 MarSCoDe

着陆^[7]。虽然登陆火星的三台设备都设计了变焦 LIBS 检测的能力,但实际上并没有完全发挥该优势。比如,ChemCam 虽然设计了 2.2~7 m 工作范围,在实际采集中,为了准确地定量化元素丰度,选择其定量分析模型建立位置 (3 m) 附近的 2.5~3.5 m 作为主要的采集距离,没有充分发挥其硬件性能^[8]。这是 LIBS 原位检测任务中面临的一个普遍问题,即变焦 LIBS 定量分析问题。

目前关于变焦 LIBS 定量化的研究主要来自 Los Alamos 国家实验室等机构对于 ChemCam 数据的分析。一种方法是代理光谱法^[8-9],利用遍布火星且成分大致相同的火星尘埃光谱作为参考光谱,建立一定距离范围内的元素谱线强度比值与距离的关系,将不同检测距离的待测物光谱校正为 3 m 处的标准光谱,进而实现定量分析,能够提供 50%~70% 的定量分析

收稿日期:2023-05-18; 修订日期:2023-07-10

基金项目:国家重点研发计划项目 (2022YFF1300202)

作者简介:李欣,男,工程师,博士,主要从事红外与光谱遥感技术、激光诱导击穿光谱技术方面的研究。

通讯作者:赵天卓,男,研究员,博士,主要从事半导体泵浦激光技术、激光诱导击穿光谱技术方面的研究。

准确度提升。该方法依赖于火星尘埃成分的一致性,对于尘埃覆盖较薄的区域以及其他需要一定检测距离范围的 LIBS 应用并不适合。另一种方法是采用多项式线性回归直接拟合检测距离和 LIBS 在不同距离上反演的元素丰度^[10]。该方法建立在 ChemCam 在火星采集的不同距离上各类物质大量的光谱数据基础之上,同样属于特定场景中的经验公式,对于其他变检测距离 LIBS 应用场景未必适用。

包括 ChemCam、SuperCam 和 MarSCoDe 在内,典型的变焦 LIBS 设备往往采用激发与收集光路共轴的设计来实现设备的高集成度和可靠性,因此,文中主要讨论该类结构下的变焦定量分析。为了克服现有经验公式法的场景局限性,文中提出一种通过参考脉冲评估等离子体状态,进而实现变焦 LIBS 定量分析的方法。该方法对于距离影响的校正基于等离子体发光物理机理,更具有普适性,能够有效提升 LIBS 在变检测距离场景中定量分析的能力。

1 原理

1.1 变焦 LIBS 定量分析流程

通过设定适当的积分时间以及背景光扣除,可以认为 LIBS 设备收集到的信号主要来自于等离子体点光源,其波长为 λ 的谱线强度数字量化值 DN 可用下式表示^[11]:

$$DN = I(\lambda, l) \times \frac{a}{4\pi l^2} \times \tau(\lambda, l) \times R(\lambda, l) \times \Delta t \quad (1)$$

式中: $I(\lambda, l)$ 是等离子体波长为 λ 的谱线辐射强度; l 是检测距离; a 是 LIBS 设备望远镜子系统的收集面积; $a/4\pi l^2$ 为收集立体角; $\tau(\lambda, l)$ 是光学系统对于不同波长的收集、传输效率; $R(\lambda, l)$ 是特定环境下、特定检测距离上的探测响应函数; Δt 是积分时间。

与在实验室中作为一种快速元素分析技术相比, LIBS 在实际的变检测距离应用场景中,主要面临以下困难: 1) 检测距离改变意味着 $a/4\pi l^2$ 项会引入距离平方反比影响, $\tau(\lambda, l)$ 项可能会发生变化; 2) LIBS 设备在实验室模拟环境中测定的响应定标系数 $R_{lab}(\lambda, l)$ 可能与实际工作中 $R_{in-situ}(\lambda, l)$ 有一定差异,即使刚工作时能够继承实验室中的定标系数,随着时间的推移,

定标系数也可能逐渐偏离; 3) 实验室中一般选择在特定检测距离,采集大量标准样品光谱数据建立定量模型,难以覆盖全部检测距离。而检测距离不一致意味着激光在待测物上的功率密度不同,导致激发的等离子体状态有一定差异,即 $I(\lambda, l_1, T_{l_1}, N_{l_1}) \neq I(\lambda, l_2, T_{l_2}, N_{l_2})$, 其中 T_{l_1} 、 T_{l_2} 和 N_{l_1} 、 N_{l_2} 分别是距离 l_1 和 l_2 处波长为 λ 谱线对应的等离子体温度和特定元素的原子或离子粒子数。由于可以通过 T_l 和 N_l 来描述检测距离 l 对 $I(\lambda, l)$ 的影响,因此 $I(\lambda, l)$ 可以写成 $I(\lambda, T_l, N_l)$ 。

对于困难 1, 立体角影响可以通过归一化等方法去除,收集传输效率 $\tau(\lambda, l)$ 可以通过合理的硬件设计,比如消色差的全反射式收集系统和适当的中继光纤芯径匹配,规避其影响。对于困难 2, 定标系数失效主要包括波长偏移和探测响应偏移。对于波长漂移,可采用设备上携带金属钛标准样品进行校正^[11]。钛具有良好的激光耦合效率和丰富的谱线系,能够满足一般的波长漂移校正需求。对于响应校正,一般选择在 LIBS 设备特定位置 l_{corr} 上搭载若干类标准样品,在实验室模拟环境下采集其谱线数据集,并与工作环境中同距离下采集的谱线数据集进行关联,形成设备特定位置上的响应校正系数^[11]。该方法需要首先将工作环境下等离子体的状态 $I_{in-situ}(\lambda, T_{l_{corr}}, N_{l_{corr}})$ 还原至实验室模拟环境的状态 $I_{lab}(\lambda, T_{l_{lab}}, N_{l_{lab}})$, 才能形成只包含 LIBS 设备响应影响的校正系数 $F_R(R_{lab}) = R_{in-situ}$ 。困难 3 可以通过形同步骤 2 的等离子体状态校正,将工作环境下任意距离 l_{var} 对应的 $DN_{in-situ}(l_{var})$ 还原至特定距离的光谱数据,再通过步骤 2 得到的响应校正系数,还原成实验室环境特定距离的 $I_{lab}(\lambda, T_{l_{model}}, N_{l_{model}})$, 带入定量模型,完成元素丰度反演。解决困难 2 和 3 的关键都是未知仪器响应条件下的等离子体状态校正。

整体的定量分析流程见图 1, 其中省略了 LIBS 数据处理通用的暗电流校正、背底扣除等步骤。如上所述,实际工作场景中变焦 LIBS 定量分析的核心困难可以归纳为“在未知仪器响应系数 $R_{in-situ}$ 的情况下,根据采集光谱诊断其等离子体状态,并将其还原至某个标准态对应的光谱”。现有距离校正方法回避了该问题,采用了经验公式的方式,因此只适合特定应用场景。针对此,文中提出了参考脉冲诊断法。

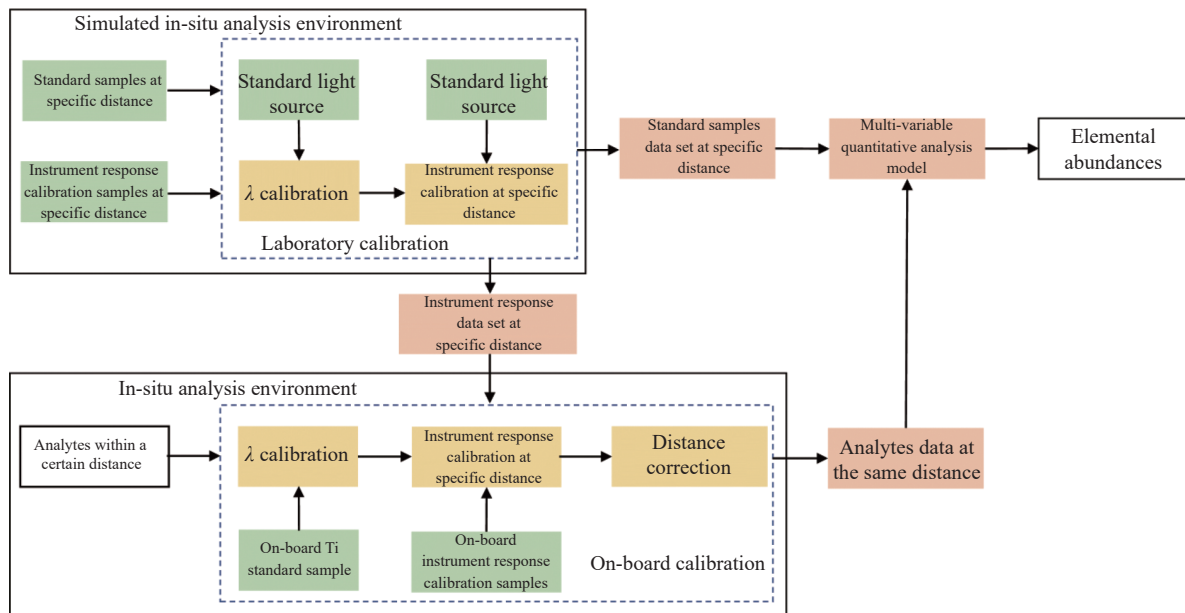


图 1 变焦 LIBS 校正和定量分析流程图

Fig.1 Flowchart of zoom-LIBS correction and quantitative analysis

1.2 参考脉冲诊断法

一次测试中, LIBS 设备收到的波长为 λ 的某元素原子谱线的辐射强度 $DN_I(\lambda)$ 如公式 (2)^[12] 所示:

$$DN_I(\lambda) = F(\lambda) \frac{hc}{4\pi\lambda} N_I \frac{A_{ij}g_i}{U^I(T)} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (2)$$

式中: $F(\lambda)$ 为特定检测距离下、波长 λ 处、积分时间 Δt 条件下 LIBS 设备对于等离子体光信号的模数转换系数, 即 $F(\lambda)$ 相当于公式 (1) 中的 $a/4\pi l^2 \times \tau(\lambda, l) \times R(\lambda, l) \times \Delta t$, 由于参考脉冲诊断法的计算过程不涉及检测距离 l , 故省去该参数; h 为普朗克常数; c 为光速; N_I 为等离子体中该元素的原子粒子数; A_{ij} 为高能级 i 至低能级 j 的自发跃迁几率; g_i 是能级 i 的简并度; $U^I(T)$ 为该元素在温度 T 下的原子配分函数; k_B 是 Boltzmann 常数; T 是等离子体温度。该元素的离子线检测强度如公式 (3) 所示:

$$DN_{II}(\lambda) = F(\lambda) \frac{hc}{4\pi\lambda} N_{II} \frac{A_{ij}g_i}{U^{II}(T)} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad (3)$$

式中: N_{II} 为等离子体中该元素的离子粒子数; $U^{II}(T)$ 为该元素在温度 T 下的离子配分函数。对于同一待测物, 同样的 $F(\lambda)$ 下, 调整激光功率密度分别为 P_1 、 P_2 激发产生等离子体信号。其中 P_1 、 P_2 应当在避免二阶电离的前提下保持较大的差异, 以提高诊断的准确性。

假定 P_1 大于 P_2 , 两次激发产生的等离子体温度分别为 T_1 和 T_2 , T_1 应当大于 T_2 。

步骤一:

对于第一次测试, 假设选定某条波长为 λ 的原子线, 其发射系数为 A_{ij} , 简并度为 g_i , 该次测试中等离子体温度为 T_1 , 则其谱线强度见公式 (4):

$$DN_{I1}(\lambda) = F(\lambda) \frac{hc}{4\pi\lambda} N_{I1} \frac{A_{ij}g_i}{U^I(T_1)} e^{-\frac{E_i}{k_B T_1}} \quad (4)$$

对于第二次测试, 选定同样波长为 λ 的原子线, 其发射系数和简并度与第一次相同, 该次测试中等离子体温度为 T_2 , 其谱线强度见公式 (5):

$$DN_{I2}(\lambda) = F(\lambda) \frac{hc}{4\pi\lambda} N_{I2} \frac{A_{ij}g_i}{U^I(T_2)} e^{-\frac{E_i}{k_B T_2}} \quad (5)$$

则两次检测中该谱线的强度比为:

$$\frac{DN_{I1}(\lambda)}{DN_{I2}(\lambda)} = \frac{N_{I1}}{N_{I2}} \frac{U^I(T_2)}{U^I(T_1)} e^{-E_i \left(\frac{1}{k_B T_1} - \frac{1}{k_B T_2} \right)} \quad (6)$$

公式 (6) 两边同取对数得:

$$\ln \left[\frac{DN_{I1}(\lambda)}{DN_{I2}(\lambda)} \right] = \ln \left[\frac{N_{I1}}{N_{I2}} \frac{U^I(T_2)}{U^I(T_1)} \right] - E_i \left(\frac{1}{k_B T_1} - \frac{1}{k_B T_2} \right) \quad (7)$$

式中: 对于同一元素的原子谱线, $\ln \left[\frac{N_{I1} U^I(T_2)}{N_{I2} U^I(T_1)} \right]$ 为常数, 选择某元素的若干条上能级差距较大的谱线, 每条谱线对应的上能级分别为 $E_1 \sim E_k$, 两

次检测中对应波长的谱线强度比分别为 $DN_{I1}(\lambda_1)/DN_{I2}(\lambda_1) \sim DN_{I1}(\lambda_k)/DN_{I2}(\lambda_k)$, 通过最小二乘拟合可以得到 $1/k_B T_1 - 1/k_B T_2$ 的值, 设其为 V_1 , 步骤一完成。

步骤二:

对于一次检测, 选择某种元素波长为 λ_I 的原子线和波长为 λ_{II} 的离子线, 根据公式 (2) 和 (3) 可以得到离子线与原子线强度之比为:

$$\frac{DN_{II}(\lambda_{II})}{DN_I(\lambda_I)} = \frac{F(\lambda_{II}) \lambda_I N_{II} A_{II} g_{II} U^I(T)}{F(\lambda_I) \lambda_{II} N_I A_I g_I U^{II}(T)} e^{-\frac{E_{II}-E_I}{k_B T}} \quad (8)$$

根据 Saha 方程, 忽略电离能降低因子, 可以得到温度 T 下的离子原子比, 如公式 (9) 所示:

$$\frac{N_{II}}{N_I} = \frac{(2\pi m_e k_B T)^{3/2} 2U^I(T)}{n_e h^3 U^{II}(T)} e^{-\frac{E_{ion}}{k_B T}} \quad (9)$$

将公式 (9) 代入公式 (8) 得到:

$$R = \frac{DN_{II}(\lambda_{II})}{DN_I(\lambda_I)} = \frac{F(\lambda_{II}) \lambda_I (2\pi m_e k_B T)^{3/2} A_{II} g_{II} e^{-\frac{E_{ion}+E_{II}-E_I}{k_B T}}}{F(\lambda_I) \lambda_{II} n_e h^3 A_I g_I} \quad (10)$$

由公式 (10) 可以得到两次检测中同样的离子线与原子线的比例, 分别为 R_1 和 R_2 , 这两个比例函数中大部分参数相同, 不同的仅有等离子体温度 T 和电子密度 n_e , 分别为 T_1 和 T_2 、 n_{e1} 和 n_{e2} , R_1 和 R_2 的比值如下:

$$\frac{R_1}{R_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/2} \frac{n_{e2}}{n_{e1}} e^{-(E_{ion}+E_{II}-E_I)\left(\frac{1}{k_B T_1} - \frac{1}{k_B T_2}\right)} \quad (11)$$

式中: 电子密度 (cm^{-3}) 可以用公式 (12) 计算得到^[13] (如采用离子线计算, 所乘的系数应为 10^{17}):

$$n_e = \frac{\Delta\lambda_{\text{stark}}}{2w} \times 10^{16} \quad (12)$$

式中: $\Delta\lambda_{\text{stark}}$ 为谱线的 FWHM (Full width at half maximum, FWHM) 减去仪器展宽; w 为电子碰撞因子, 可以通过文献 [13] 得到。该参数是一个关于等离子体温度的弱函数, 可以近似认为是常数。

将公式 (12) 和 V_1 代入公式 (11) 中:

$$\frac{R_1}{R_2} = \left(\frac{T_1}{T_2}\right)^{3/2} \frac{\Delta\lambda_{\text{stark}2}}{\Delta\lambda_{\text{stark}1}} e^{-(E_{ion}+E_{II}-E_I)V_1} \quad (13)$$

由公式 (13) 可知, $\Delta\lambda_{\text{stark}2}/\Delta\lambda_{\text{stark}1}$ 为常数, 选择一组合适的离子线原子线之比, 可以得到一个 R_1/R_2 的值,

以及 $e^{-(E_{ion}+E_{II}-E_I)V_1}$ 的值, 进而求得 T_1/T_2 的值, 标注为 V_2 。步骤二完成。

步骤三:

通过 V_1 和 V_2 计算得到两次检测的等离子体温度 T_1 和 T_2 :

$$k_B T_1 = \frac{1 - V_2}{V_1} \quad (14)$$

$$k_B T_2 = \frac{1 - V_2}{V_1 V_2} \quad (15)$$

式中: $k_B T_1$ 和 $k_B T_2$ 是等离子体温度 T_1 和 T_2 对应的电子伏 (eV) 单位。

至此, 参考脉冲诊断法完成。该方法可以根据原位工作状态下 LIBS 设备收集的等离子体光谱进行等离子体温度诊断, 之后可以通过光谱标准化^[14] 等方式将测得的等离子体光谱还原至某个标准状态光谱, 按照 1.1 节中所述的流程, 完成变焦 LIBS 的定量分析。

2 实验

为验证所提出的变焦距 LIBS 定量分析方法, 进行如下实验。采用 Schwarzschild 结构的望远镜实现激光聚焦和光谱信号收集, 望远镜口径 106 mm, 通过移动次镜实现 1.5~3.6 m 的检测距离, 望远镜收到的 LIBS 信号经过二向色镜后进入中继光纤, 导入一台 Andor Mechelle 5000 光谱仪, 激光通过二向色镜进入望远镜并聚焦于待测物表面产生等离子体, 该设备^[15] 在 2 m 检测位置经过了响应标定, 设备原理图见图 2。通过该设备对一组钢研纳克的铝基样品进行检测, 样品共 13 个, 其中 9 个用于建立定量分析模型,

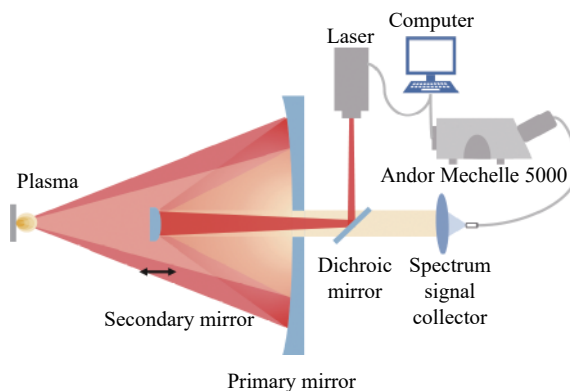


图 2 变焦 LIBS 设备原理图

Fig.2 Schematic of zoom-LIBS equipment

位于 2 m 处, 4 个用于预测成分, 将全部 4 个待预测样品依次放置于 1.5、2、2.4、2.7、3 m, 进行 5 次测试, 对比其在不同检测距离上的成分预测准确性。13 个样品中主要元素的质量比例 (wt.%) 见表 1。样品表面垂直于激光束方向, 激光波长 1064 nm, 脉冲宽度 10 ns, 重复频率 2 Hz, 光谱收集延迟 1000 ns, 积分时间 500 ns。建立定量模型的样品采用 40 mJ 激光能量

进行激发, 预测成分的样品分别采用 25 mJ 和 65 mJ 激发, 其中 25 mJ 作为检测脉冲, 形成与建立定量模型的 40 mJ 激发等离子体之间的差异, 模拟实验室与实际工作环境间的差异。65 mJ 为参考脉冲。每次测量 100 个脉冲的光谱, 筛掉强度异常光谱后平均后得到对应于一个样品的光谱数据。

表 1 样品主要元素含量信息表

Tab.1 Main elements content information in samples

Training	Si/wt. %	Mn/wt. %	Mg/wt. %	Al/wt. %
No. 1	5.49	0.72	0.72	91.16
No. 2	6.60	0.52	0.54	90.71
No. 3	7.61	0.32	0.33	90.55
No. 4	8.29	0.55	0.56	88.88
No. 5	8.93	0.40	0.39	89.12
No. 6	10.20	0.26	0.25	88.57
No. 7	6.71	0.08	0.51	92.07
No. 8	8.40	0.38	0.39	90.07
No. 9	9.99	0.22	0.12	88.61
Prediction	Si/wt. %	Mn/wt. %	Mg/wt. %	Al/wt. %
No. 10	9.30	0.62	0.26	88.70
No. 11	6.64	0.25	0.35	91.65
No. 12	7.41	0.71	0.71	88.83
No. 13	5.39	0.57	0.56	91.06

参考脉冲诊断法执行步骤如下: 在 2 m 处首先采用 65 mJ 激光能量进行等离子体激发, 得到平均的光谱后, 记为光谱 1, 对应的等离子体温度为 T_1 , 调整激光能量为 25 mJ 重复上述步骤, 记为光谱 2, 对应的等离子体温度为 T_2 , 采用参考脉冲诊断法计算 T_1 、 T_2 并将诊断得到 T_1 、 T_2 与 Saha-Boltzmann 法^[12] 计算的结果做对比。Saha-Boltzmann 法诊断等离子体温度的初始温度设为 1 eV, 迭代终止条件设置为: 当迭代后的计算结果与上一轮差值小于其值的 1% 时, 停止迭代。采用 Al 的 308.22 nm 谱线展宽计算电子密度, 该谱线电子碰撞因子 w 与等离子体温度相关性较低, 其值见

表 2^[13], 通过插值获得特定等离子体温度下的 w 。选择参与计算 V_1 、 V_2 以及 Saha-Boltzmann 法具体谱线信息见表 3。

表 2 Al I 308.22 nm 谱线电子碰撞因子 w

Tab.2 Electron impact factor w of Al I 308.22 nm

Plasma temperature/K	w /nm
5000	0.00264
10000	0.00261
20000	0.00250
40000	0.00234

表 3 参与 V_1 、 V_2 以及 Saha-Boltzmann 法计算的 Al 谱线

Tab.3 Al lines involved in estimating V_1 , V_2 and Saha-Boltzmann method

Wavelength/nm	Ionization degree	Accuracy	A_{ij}/s^{-1}	g_i	E_i/eV	Saha-Boltzmann	Estimation of V_1	Estimation of V_2
308.22	I	B+	5.87×10^7	4	4.02	Yes	Yes	-
309.27	I	B+	7.29×10^7	6	4.02	Yes	Yes	-
265.25	I	B	1.42×10^7	2	4.67	Yes	Yes	-
256.80	I	B	1.92×10^7	4	4.83	Yes	Yes	-
257.51	I	C+	3.60×10^7	6	4.83	Yes	Yes	-
237.31	I	B	9.07×10^7	6	5.23	Yes	Yes	-
305.71	I	-	-	6	7.67	-	Yes	-
232.16	I	-	-	6	8.95	-	Yes	Yes
281.62	II	A	3.57×10^8	1	11.82	Yes	-	Yes
466.31	II	A+	5.81×10^7	3	13.26	Yes	-	-
358.66	II	A	2.35×10^8	9	15.30	Yes	-	-
263.15	II	B+	2.48×10^8	7	15.31	Yes	-	-

3 分析与讨论

为验证所提出的变焦 LIBS 定量分析方法, 首先需要衡量参考脉冲诊断法的准确度。Saha-Boltzmann 法是被广泛采用的一种等离子体温度诊断方法。采用该方法与所提出的方法分别对四块待测样品在 2 m 处的检测光谱进行等离子体温度诊断。由于 LIBS 设备在该位置的响应已经经过标定, 因此可以由 DN 值直接得到等离子体的辐射强度并带入 Saha-Boltzmann 法, 该方法计算等离子体温度需要引入谱线的发射系数, 实验中尽可能地选择了发射系数准确度较高的原子线和离子线。以待测样品 No.10 为例, 对于原子谱线, 采用其上能级 E_k 作为横坐标, $\ln[I(\lambda_{II})\lambda_{II}/A_{ij}g_i]$ 作为纵坐标, 离子谱线采用加上了电离能的上能级 $E_i + E_{ion}$ 作为横坐标。根据美国国家标准与技术研究院 (National Institute of Standards and Technology, NIST) 的数据库, Al I 的电离能 E_{ion} 为 5.99 eV。修正后的 $\ln[I(\lambda_{II})\lambda_{II}/A_{ij}g_i]^*$ 作为纵坐标, 表达式见公式 (16)^[12]:

$$\ln \left[\frac{I(\lambda_{II})\lambda_{II}}{A_{ij}g_i} \right]^* = \ln \frac{I(\lambda_{II})\lambda_{II}}{A_{ij}g_i} - \ln \frac{2(2\pi m_e k_B T)^{3/2}}{n_e h^3} \quad (16)$$

选择 Al 的 308.22 nm 谱线进行电子密度计算, 采用二次极值法去除背底、多峰 Voigt 型拟合分离该谱线与旁边的 309.27 nm 谱线, 求得 FWHM 如图 3 所示, 最后减去此波长范围内的仪器展宽 0.015 nm, 代入公式 (12) 求得电子密度, 将求得的值代入公式 (16), 迭代后求得 2 m 处 25 mJ 和 65 mJ 激光激发产生等离

子体的温度和电子密度, 结果见图 4, 其中斜率为拟合得到的等离子体温度的倒数。

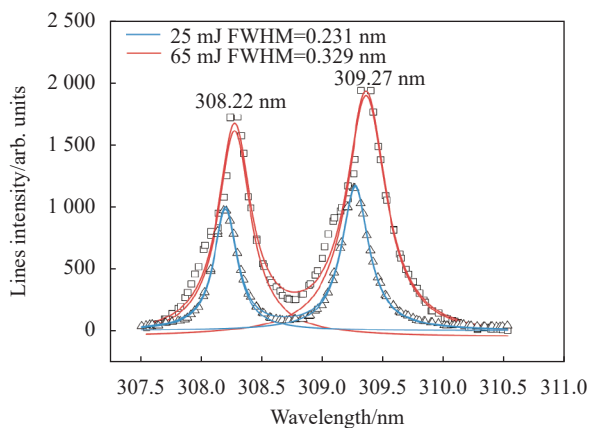


图 3 采用 308.22 nm 谱线的 Stark 展宽计算电子密度

Fig.3 Estimated electron density using Stark broadening of 308.22 nm

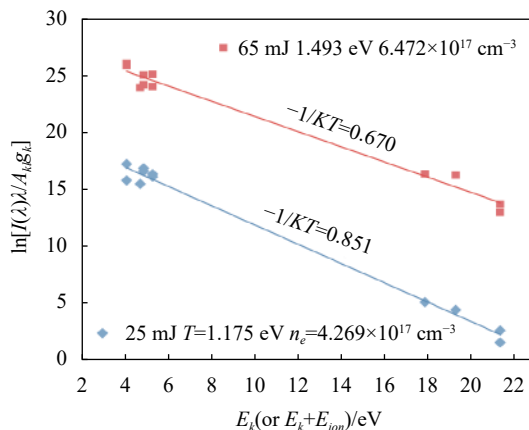


图 4 Saha-Boltzmann 法计算结果

Fig.4 Results of Saha-Boltzmann method

针对同样的光谱数据,采用双脉冲诊断法计算等离子体温度。计算 V_1 时所选择的谱线强度对比如图5所示,对其进行Voigt拟合后,求得其峰值强度比值见表4。将上述数据代入公式(7),进行最小二乘拟合,见图6,可以求得 $V_1 = 0.12$ 。根据公式(13)可知, V_2 的计算中,所选择的谱线对的上能级应当尽可能地接近,选择原子线上能级较高的谱线,以及离子线上能级较低的谱线,这样可以减少指数项带来的误差。此外,还应当考虑选择的谱线强度适宜,降低检测仪器噪声带来的影响。采用谱线对 Al II 281.62 nm/Al I 232.16 nm 进行 V_2 的计算,如图7所示,采用与计算 V_1 同样的方式对谱线进行处理后,求得参考脉冲诊断法中离子原子

谱线 Voigt 拟合后的强度比的比值为 $R_1/R_2 = 2.55$ 。之后,通过对比谱线 308.22 nm 减去仪器展宽后的 FWHM,求得 FWHM 之比 $\Delta\lambda_{\text{stark}2}/\Delta\lambda_{\text{stark}1} = 0.69$ 。将求得的比值代入公式(11)中,求得 $V_2 = 1.18$ 。根据公式(14)、(15),求得 $T_1 = 1.49$ eV, $T_2 = 1.27$ eV, 与 Saha-Boltzmann 法求得的 $T_1 = 1.49$ eV, $T_2 = 1.18$ eV 近似。采用同样的方法对待分析样品 No.11、No.12、No.13 的 2 m 处光谱进行分析,结果见表5,其中 S-B 和 RP 分别代指 Saha-Boltzmann 法和参考脉冲法的诊断结果,RE 代表以 S-B 方法为参考值的相对误差。两种方法的最大相对误差不超过 8%,说明所提出的参考脉冲诊断法能够对等离子体温度进行估计。

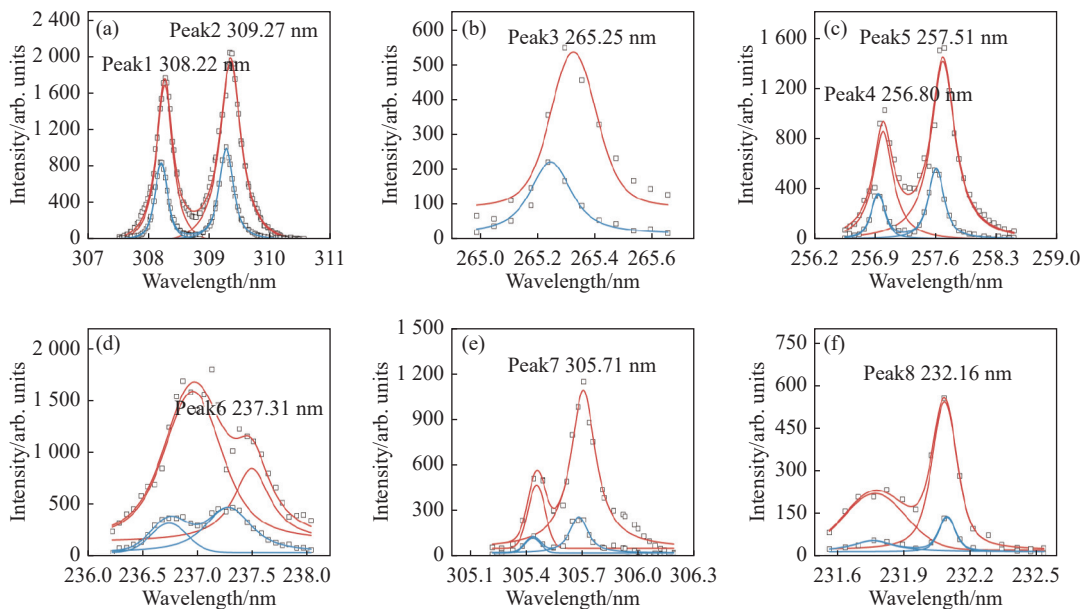


图 5 参与 V_1 计算的谱线

Fig.5 Spectral lines involved in the estimation of V_1

表 4 参与 V_1 计算的谱线强度之比

Tab.4 The ratio of lines involved in the estimation of V_1

Wavelength/nm	Ratio	E_i /eV
308.22	2.41	4.02
309.27	2.44	4.02
265.25	2.66	4.67
256.80	3.05	4.83
257.51	2.82	4.83
237.31	3.01	5.23
305.71	4.14	7.69
232.16	4.34	8.95

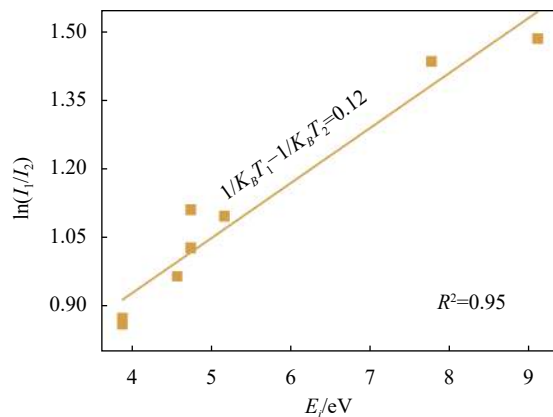


图 6 参与 V_1 计算的谱线的线性回归

Fig.6 Spectral lines involved in the estimation of V_1 fitted by LSR

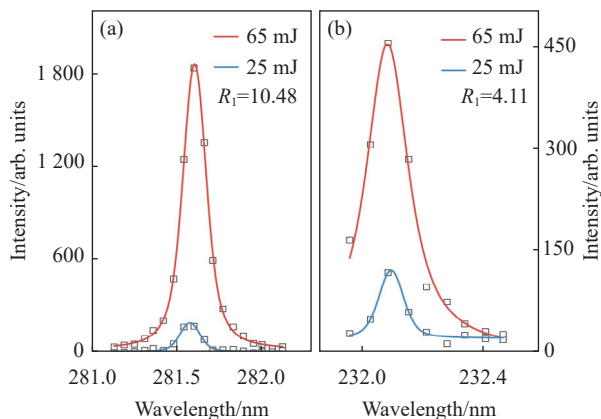


图 7 参与 V_2 计算的谱线对

Fig.7 Spectral lines involved in the estimation of V_2

表 5 两种等离子体温度诊断方法对比

Tab.5 Comparison of two plasma temperature diagnosis methods

Samples	25 mJ			65 mJ		
	RP/eV	S-B/eV	RE	RP/eV	S-B/eV	RE
No. 10	1.27	1.18	7.6%	1.49	1.49	0
No. 11	1.24	1.16	6.9%	1.55	1.51	2.6%
No. 12	1.19	1.14	4.4%	1.52	1.53	1%
No. 13	1.23	1.17	5.1%	1.48	1.51	2%

对参考脉冲评估法进行验证后,对不同检测距离上 25 mJ 激光能量激发的光谱进行校正。校正方法可以采用光谱标准化等方法,文中采用一种更直接的方法,根据文献 [16] 直接建立原子谱线强度与待测物中元素丰度的关系如公式 (17) 所示:

$$I^s \frac{U^s(T)}{A_{ij}g_i e^{-E_i/k_B T_1}} \frac{N_I + N_{II}}{N_I} = N_s \quad (17)$$

式中: I^s 为元素 s 的原子发射谱线强度; N_s 为元素 s 的在待测物中的质量比例; $U^s(T)/A_{ij}g_i e^{-E_i/k_B T_1}$ 为通过温度校正能级的分布和发射比例; $N_I + N_{II}/N_I$ 为温度和电子密度校正离子、原子比例。离子谱线的校正方法同理。在完成图 1 中的前几项校正后,根据计算得到等离子体温度和电子密度,结合公式 (9) 与 NIST 提供的不同等离子体温度下的配分函数,将 25 mJ 对应的等离子体光谱还原至建立定量模型的 40 mJ 对应的等离子体光谱。以待测样品 No. 10 为例,以 40 mJ 对应谱线强度为归一化分母,参加定量分析的谱线及还原结果见表 6。Al 采用多元线性回归定量模型, Si、Mg、

Mn 元素含量较低,采用单谱线线性模型。将 4 个不同检测距离上分别测得的 4 块样品对应的光谱经过上述步骤校正后,带入定量反演模型,结果见表 7,其中, Loc 代表检测位置, Ref 代表元素含量信息参考值, RE 代表相对误差百分比, 5 个检测距离中相对误差最小的用灰色加深标注。

表 6 参与定量分析的谱线校正结果

Tab.6 Correction results of spectral lines involved in quantitative analysis

Lines	25 mJ/arb. units		40 mJ/arb. units
	Original	Corrected	
Al 308.22 nm	0.74	1.03	1
Al 309.27 nm	0.77	1.06	1
Al 281.62 nm	0.49	0.87	1
Al 466.31 nm	0.46	0.98	1
Si 288.16 nm	0.71	1.06	1
Mg 279.55 nm	0.62	1.04	1
Mn 259.37 nm	0.65	0.95	1

由表 7 可知,含量超过 1% 的元素,相对误差最大为 16.11%(样品 No. 11 中对于 Si 元素的反演),其余大部分不超过 8%。待测样品与建立定量模型的样品距离相当时,定量分析结果更加准确,而位于 2.7 m 处的和 3 m 处的定量分析结果相对差一些,这是由于该距离下,检测脉冲的功率密度相对较低,导致仪器采集的光谱信号信噪比较低,影响了 V_1 、 V_2 的准确度。再者,从 V_1 、 V_2 估算等离子体温度时,会进一步放大一些 V_1 、 V_2 自身的估计误差,影响了等离子体状态标准化,最终降低了定量反演的准确度。与高含量元素相比,含量小于 1% 的元素校正结果要差一些,相对误差最大为 68% (No.11 中对于 Mn 元素的反演),其余大部分在 10%~30% 之间。这是由于该类元素本身强度适宜、能够进行定量分析的谱线有限,而这些谱线未必适合参与等离子体状态校正。适合校正的谱线应当尽量选择上能级较低的原子谱线,该类谱线受到等离子体温度和电离度影响较小。具体的,可以将参考脉冲法诊断得到的温度和定量模型的建立温度分别带入 $U^s(T)/A_{ij}g_i e^{-E_i/k_B T_1} \times (N_I + N_{II})/N_I$ 项,计算两个不同温度在该项的比值,将其作为谱线的校正评价系数,该系数越小,说明等离子体温度估计中引入的误差对

表 7 4 块样品定量反演结果

Tab.7 Quantitative inversion results of 4 samples

	Loc	Al/wt.%	RE	Si/wt.%	RE	Mn/wt.%	RE	Mg/wt.%	RE
No.10	Ref	88.70	-	9.30	-	0.62	-	0.26	-
	1.5 m	90.13	1.61%	9.21	0.97%	0.55	11.29%	0.24	7.69%
	2 m	86.24	2.77%	8.51	8.49%	0.59	4.84%	0.23	11.54%
	2.4 m	85.27	3.87%	8.77	5.70%	0.66	6.45%	0.29	11.54%
	2.7 m	84.01	5.29%	8.65	6.99%	0.50	19.35%	0.32	23.08%
	3 m	85.42	3.70%	8.03	13.66%	0.49	20.97%	0.31	19.23%
No.11	Ref	91.65	-	6.64	-	0.25	-	0.35	-
	1.5 m	92.33	0.74%	5.77	13.10%	0.42	68.00%	0.44	25.71%
	2 m	90.24	1.54%	5.57	16.11%	0.31	24.00%	0.45	28.57%
	2.4 m	91.18	0.51%	6.11	7.98%	0.35	40.00%	0.32	8.57%
	2.7 m	89.01	2.88%	6.28	5.42%	0.27	8.00%	0.42	20.00%
	3 m	88.15	3.82%	6.13	7.68%	0.24	4.00%	0.39	11.43%
No.12	Ref	88.83	-	7.41	-	0.72	-	0.71	-
	1.5 m	92.27	3.87%	7.57	2.16%	0.78	8.33%	0.76	7.04%
	2 m	89.29	0.52%	7.71	4.05%	0.68	5.56%	0.57	19.72%
	2.4 m	90.71	2.12%	6.98	5.80%	0.82	13.89%	0.73	2.82%
	2.7 m	86.65	2.45%	7.02	5.26%	0.63	12.50%	0.82	15.49%
	3 m	84.14	5.28%	7.98	7.69%	0.71	1.39%	0.63	11.27%
No.13	Ref	91.06	-	5.39	-	0.57	-	0.56	-
	1.5 m	94.21	3.46%	5.01	6.49%	0.72	26.32%	0.69	23.21%
	2 m	93.07	2.21%	5.18	3.90%	0.53	7.02%	0.51	8.93%
	2.4 m	93.26	2.42%	5.25	2.60%	0.51	10.53%	0.73	30.36%
	2.7 m	87.14	4.30%	5.17	4.08%	0.49	14.04%	0.74	32.14%
	3 m	88.23	3.11%	4.90	9.09%	0.44	22.81%	0.76	35.71%

于校正结果的影响越小。根据校正评价系数,可以衡量参考脉冲法的适用范围。当参考脉冲法完成等离子体温度诊断后,如果谱线的校正评价系数在当前检测距离下始终超过设定的阈值(一般的,阈值可设为 2),即可认为该检测距离已经超过了参考脉冲法的适用范围。通过谱线校正评价系数,对强度适宜的谱线进行一一筛选,最终可以得到某个特定等离子体温度下最合适校正和定量反演的谱线,更准确地完成变焦距 LIBS 的定量反演。

4 结 论

变焦 LIBS 是 LIBS 技术最灵活的应用形式,基于

变焦 LIBS 的 ChemCam、SuperCam 和 MarSCoDe 已经在火星原位探测任务中取得了一系列重要成果。然而,目前变焦 LIBS 的应用领域还比较有限,通用场景下的距离校正正是其面临的主要问题之一,这也是文中的研究目的。文中提出的参考脉冲法基于等离子体辐射物理模型,能够在无需标定仪器响应系数的条件下,对等离子体温度进行较为准确的诊断,进而完成距离校正。虽然目前距离校正后的相对误差仍然较高,但通过引入更多经过筛选的谱线参与 V_1 、 V_2 的估计,或直接根据 V_1 、 V_2 的值进行光谱校正,有可能进一步提升变焦 LIBS 定量分析的准确度。此外,距离校正也需要硬件的配合,简洁紧凑的变焦距系统配合通

用场景下的距离校正算法,可以实现 LIBS 从平面待测物体成分检测至三维成分点云检测的跨越,这将推动变焦 LIBS 技术走向更多原位检测应用,真正的扩宽 LIBS 技术的应用领域。

参考文献:

- [1] Zhao T, Fan Z, Lian F, et al. Using laser-induced breakdown spectroscopy on vacuum alloys production process for elements concentration analysis [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 137: 64-69.
- [2] Li C, Feng C L, Oderji H Y, et al. Review of LIBS application in nuclear fusion technology [J]. *Frontiers of Physics*, 2016, 11: 1-16.
- [3] Guo J, Lu Y, Cheng K, et al. Development of a compact underwater laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) system and preliminary results in sea trials [J]. *Applied Optics*, 2017, 56(29): 8196-8200.
- [4] 林兆祥, 李捷, 刘林美, 等. 激光诱导击穿光谱技术在太空探测中的应用[J]. *红外与激光工程*, 2008(S3): 437-438.
- [5] Zhang Pengfei, Zhou Ting, Xia Daohua, et al. Quantitative analysis research of ChemCam-LIBS spectral data of Curiosity rover [J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2022, 51(9): 20210962. (in Chinese)
- [6] Wiens R C, Maurice S, Rull Perez F. The SuperCam remote sensing instrument suite for the Mars 2020 rover mission: A preview [J]. *Spectroscopy*, 2017, 32(5): 50-55.
- [7] Wan X, Li C, Wang H, et al. Design, function, and implementation of China's first LIBS Instrument (MarSCoDe) on the Zhurong Mars Rover [J]. *At Spectrosc*, 2021, 42(6): 294-298.
- [8] Melikechi N, Mezzacappa A, Cousin A, et al. Correcting for variable laser-target distances of LIBS measurements with ChemCam using emission lines of Martian dust spectra [J]. *Spectrochim Acta B*, 2014, 96: 51-60.
- [9] Mezzacappa A, Melikechi N, Cousin A, et al. Application of distance correction to ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy measurements [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 120: 19-29.
- [10] Wiens R C, Blazon-brown A J, Melikechi N, et al. Improving ChemCam LIBS long-distance elemental compositions using empirical abundance trends [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 182: 106247.
- [11] Wiens R C, Maurice S, Lasue J, et al. Pre-flight calibration and initial data processing for the ChemCam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the Mars Science Laboratory rover [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 82: 1-27.
- [12] Miziolek A W, Palleschi V, Schechter I. *Laser-induced Breakdown Spectroscopy*[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.
- [13] Griem H. *Spectral Line Broadening by Plasmas*[M]. Amsterdam: Elsevier, 2012.
- [14] Wang Z, Li L, West L, et al. A spectrum standardization approach for laser-induced breakdown spectroscopy measurements [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 68: 58-64.
- [15] Li X, Zhao T, Zhong Q, et al. Iterative multi-energy calibration and its application in online alloy smelting process monitoring using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(10): 2171-2178.
- [16] Feng J, Wang Z, Li Z, et al. Study to reduce laser-induced breakdown spectroscopy measurement uncertainty using plasma characteristic parameters [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(7): 549-556.

Quantitative analysis of coaxial zoom laser-induced breakdown spectroscopy

Li Xin^{1,2}, Lv Zhengyi³, Cui Bolun^{1,2}, Zhang Jiaming¹, Liu Ziyang¹, Huang Xun¹, Zhao Tianzhuo^{4,5*}

(1. Beijing Institute of Space Mechanics and Electricity, Beijing 100094, China;

2. Beijing Aviation Intelligent Remote Sensing Equipment Engineering Technology Research Center, Beijing 100094, China;

3. Aerospace Dongfanghong Satellite Co. Ltd., Beijing 100094, China;

4. University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China;

5. Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China)

Abstract:

Objective In in-situ analysis applications, where the promise of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is significant, the use of fixed analysis distances often proves impractical. Zoom-LIBS, with its greater flexibility, emerges as a more viable solution. The typical structure of a zoom-LIBS system employs a coaxial light path for both excitation and collection. This design enables precise laser focusing on the object's surface at various distances by adjusting the focal length of the telescope. However, the adjustment in focal length induces changes in the plasma state and system efficiency. Consequently, the LIBS equipment collects plasma spectra with varying intensities and characteristics. Integrating these spectra directly into a quantitative model for accurate inversion results becomes challenging. Moreover, standardizing plasma spectra after accurately calibrating equipment parameters at all analysis distances is a complex task, especially considering the diverse application scenarios of zoom-LIBS equipment. To address these challenges, this paper proposes a reference pulse diagnostic method. This innovative approach allows the diagnosis of plasma temperature without the need for calibration equipment. Subsequently, the plasma spectra collected at different analysis distances can be corrected, facilitating accurate zoom-LIBS quantitative analysis.

Methods The reference pulse diagnostic method consists of three key steps. Firstly, two lasers with power densities P_1 and P_2 are used for plasma excitations, where one serves as an analysis pulse and the other as a reference pulse. Following the principles of plasma radiation theory, the ratio of the intensity of atomic lines at the same wavelength in the two acquired spectra is computed. This ratio, denoted as V_1 , is a function of the plasma temperature. In the second step, the ratio of the intensity ratio of the ion line to the atomic line in the spectra generated by both the excitation pulse and the reference pulse is calculated. This ratio, denoted as V_2 , is also a function of the plasma temperature. In the third step, the plasma temperature is determined by solving for it using the values of V_1 and V_2 . Once the diagnostic method is completed, and through spectral standardization or alternative techniques, the plasma spectra collected at different analysis distances are restored to their respective distances. This facilitates the establishment of a quantitative model, enabling the realization of zoom-LIBS quantitative analysis.

Results and Discussions A set of aluminum-based standard samples was used to verify the zoom-LIBS quantitative analysis based on the proposed reference pulse diagnostic method. Initially, the results obtained from this method were compared with the Saha-Boltzmann method, revealing a maximum relative error of not more than 8%. To highlight the correction effect of this method, a basic multivariate linear model (principal element) and univariate linear models (for other elements) were used to establish a quantitative model at 2 m for nine

standard samples. Additionally, four standard samples were analyzed at distances of 1.5 m, 2 m and 3 m, respectively. For elements with content exceeds 1%, only the relative error of the abundance of Si in sample No. 11 was around 16%, while the rest were all less than 8%. Most elements with a content of less than 1% exhibited a relative error ranging between 10% and 30%. This demonstrates that the proposed method can achieve quantitative analysis of zoom laser-induced breakdown spectroscopy in an in-situ detection environment, broadening the application space of laser-induced breakdown spectroscopy technology. Four standard samples were analyzed at distances of 1.5 m, 2 m, 2.4 m, 2.7 m and 3 m. In the inversion results, except for the relative error of Si element in sample 11, which is 16% for elements with a content of more than 1%, most of the rest are less than 8%. Additionally, most of the elements with a content of less than 1% exhibited a relative error between 10% and 30%. These results confirm that the proposed method can achieve quantitative analysis of zoom-LIBS in an in-situ analysis environment.

Conclusions While some error amplification may occur due to the division form used in the final step of the reference pulse diagnostic method, it facilitates a relatively accurate diagnosis of plasma temperature. Further precision in diagnosis results could be achieved by carefully selecting more appropriate spectral lines. An alternative and potentially superior approach involves directly performing plasma spectral correction based on the values of V_1 and V_2 . This quantitative analysis method for zoom-LIBS, rooted in the physical model of plasma radiation, holds the potential to broaden the application scenarios of zoom-LIBS. Additionally, it serves as a valuable reference for the design of zoom-LIBS equipment.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; zoom-LIBS analysis; quantitative analysis; reference pulse diagnostic method

Funding projects: National Key Research and Development Program (2022YFF1300202)