



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 101750404 B

(45) 授权公告日 2012. 05. 23

(21) 申请号 200810229661. 6

WO 9941595 A1, 1999. 08. 19, 1-16.

(22) 申请日 2008. 12. 12

US 20080198359 A1, 2008. 08. 21, 1-7.

(73) 专利权人 中国科学院沈阳自动化研究所  
地址 110016 辽宁省沈阳市东陵区南塔街  
114 号

CN 201145667 Y, 2008. 11. 05, 1-10.

孙兰香, 于海斌 等. 激光诱导击穿光谱在物质成分定量分析方面的实验研究进展. 《仪器仪表学报》. 2008, 第 29 卷 (第 10 期), 2235-2240.

(72) 发明人 于海斌 孙兰香 杨志家 郭前进  
辛勇 丛智博

审查员 戴琳

(74) 专利代理机构 沈阳科苑专利商标代理有限公司 21002

代理人 许宗富

(51) Int. Cl.

G01N 21/73 (2006. 01)

(56) 对比文件

CN 101292875 A, 2008. 10. 29, 1-17.

CN 1400461 A, 2003. 03. 05, 1-8.

JP 7-318496 A, 1995. 12. 08, 1-6.

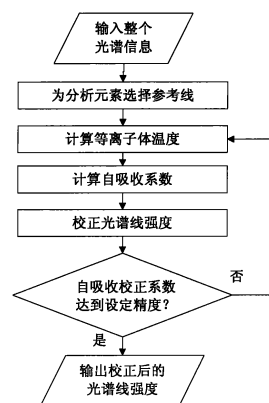
权利要求书 1 页 说明书 5 页 附图 2 页

(54) 发明名称

校正等离子体发射谱线自吸收效应的方法

(57) 摘要

本发明公开了一种校正等离子体发射谱线自吸收效应的方法, 基于内参考线, 通过计算谱线自吸收校正系数得校正后的等离子体发射谱线强度, 具体: 1) 在被分析元素的等离子体发射谱线中选择自吸收校正系数为 1 中的一条等离子体发射谱线作为内参考线; 2) 计算所有被分析元素的等离子体温度 T; 3) 通过自吸收校正系数计算公式计算分析线的谱线自吸收校正系数; 4) 根据分析线的自吸收校正系数校正分析线的谱线强度; 5) 重复上述步骤, 循环校正谱线强度, 当分析线的自吸收校正系数达到设定精度时, 获得最终校正后的等离子体发射谱线强度, 至此完成自吸收效应的校正过程。通过本方法更准确地计算等离子体温度及更准确地进行物质成分的量化分析。



1. 一种校正等离子体发射谱线自吸收效应的方法,其特征在于:基于内参考线,通过计算谱线自吸收校正系数得校正后的等离子体发射谱线强度,具体步骤如下:

步骤 1) 在被分析元素的等离子体发射谱线中选择自吸收效应可以被忽略的一条谱线作为内参考线,其自吸收校正系数值为 1;

步骤 2) 计算所有被分析元素的等离子体温度 T;

步骤 3) 通过自吸收校正系数的计算公式计算分析线的谱线的自吸收校正系数;

所述分析线的谱线自吸收校正系数计算公式为:  $f_{\lambda}^b = \frac{I_{\lambda}^{ij} A_{mn} g_m}{I_{\lambda_r}^{mn} A_{ij} g_i} e^{-\frac{E_m - E_i}{k_B T}}$ ;

其中:  $f_{\lambda}^b$  定义为波长  $\lambda$  处的自吸收校正系数,  $f_{\lambda}^b$  值在 0 和 1 之间, 0 代表谱线完全被自吸收, 1 代表谱线不存在自吸收; R 代表内参考线, m 和 n 代表内参考线的跃迁能级层; i 和 j 代表分析线的跃迁能级层;  $I_{\lambda}^{ij}$  和  $I_{\lambda_r}^{mn}$  分别代表分析线与内参考线的谱线强度;  $A_{ij}$  和  $A_{mn}$  分别代表分析线与内参考线的自然跃迁概率;  $g_i$  和  $g_m$  分别代表分析线与内参考线的统计权重;  $E_i$  和  $E_m$  分别代表分析线与内参考线的上层激发能级;  $k_B$  是玻尔兹曼常数, T 是等离子体温度;

步骤 4) 根据分析线的谱线自吸收校正系数来校正分析线的谱线强度,采用如下强度校正公式:

$$\hat{I}_{\lambda}^{ij} = I_{\lambda}^{ij} / f_{\lambda}^b;$$

其中:  $\hat{I}_{\lambda}^{ij}$  为校正后的分析线的谱线强度;

步骤 5) 重复步骤 2)、3)、4), 循环校正谱线强度,当分析线的自吸收校正系数达到设定精度时,获得最终校正后的等离子体发射谱线强度,至此完成等离子体发射谱线自吸收效应的校正过程。

2. 根据权利要求 1 所述校正等离子体发射谱线自吸收效应的方法,其特征在于:所述步骤 1) 中的内参考线具有高激发能级或低跃迁概率,其自吸收效应可以被忽略 1。

3. 根据权利要求 1 所述校正等离子体发射谱线自吸收效应的方法,其特征在于:所述等离子体为光学厚等离子体。

## 校正等离子体发射谱线自吸收效应的方法

### 技术领域

[0001] 本发明涉及离子体温度计算及样品组成分析领域，具体所是一种基于内参考线校正等离子体发射谱线自吸收效应的方法。

### 背景技术

[0002] 等离子体发射光谱常常用于物质组成的量化分析，例如激光诱导击穿光谱 (LIBS) 和电感耦合等离子体发射光谱 (ICP-AES) 分析技术。这类技术利用等离子体发射谱线中原子或离子谱线强度与元素浓度之间的关系定量分析被测物中的元素含量。如果等离子体为光学薄等离子体，也就是发射谱线不存在自吸收效应，那么谱线强度与元素浓度之间通常成线性关系，利用该线性关系很容易获得该谱线所对应元素的浓度。但是，很多情况尤其是在 LIBS 中，等离子体通常为光学厚等离子体，样品中主量元素的发射线伴有不同程度的自吸收效应，分析线强度与元素浓度之间不再成线性关系，不利于样品组成的量化分析。

[0003] 为了考虑自吸收效应，人们通常用谱线强度与元素浓度的对数关系建立校准曲线，也有在谱线强度与元素浓度之间建立二次函数的关系曲线。这两种方式只是利用简化的近似模型校正轻微的自吸收效应，当自吸收效应严重时效果不理想。

[0004] 另外一种方法就是利用光学厚等离子体模型校正自吸收效应 (Bulajic 等, Spectrochim. Acta B, 2002, 57 :339-353)。这种方法在谱线强度与元素浓度之间建立了比较完整的自吸收修正模型，但是模型中需要获取谱线展宽等参数，包含的未知参数太多，测量及计算非常复杂，不利于准确测量。

### 发明内容

[0005] 为了解决现有技术中测量及计算非常复杂、效果不理想等不足，本发明的目的在于提出了一种基于内参考线校正等离子体发射谱线自吸收效应的方法。

[0006] 为实现上述目的本发明采取的技术方案如下：

[0007] 基于内参考线，通过计算谱线自吸收校正系数得校正后的等离子体发射谱线强度，具体步骤如下：

[0008] 步骤 1) 在被分析元素的等离子体发射谱线中选择自吸收效应可以被忽略的一条谱线作为内参考线，认为其自吸收校正系数值为 1；

[0009] 步骤 2) 计算所有被分析元素的等离子体温度 T；

[0010] 步骤 3) 通过自吸收校正系数的计算公式计算分析线的谱线的自吸收校正系数；

[0011] 所述分析线的谱线自吸收校正系数计算公式为：
$$f_{\lambda}^b = \frac{I_{\lambda}^{ij} A_{mm} g_m}{I_{\lambda_R}^{mn} A_{ij} g_i} e^{-\frac{E_m - E_i}{k_B T}}$$
；

[0012] 其中： $f_{\lambda}^b$  定义为波长  $\lambda$  处的自吸收校正系数， $f_{\lambda}^b$  值在 0 和 1 之间，0 代表谱线完全被自吸收，1 代表谱线不存在自吸收；R 代表内参考线，m 和 n 代表内参考线的跃迁能级层；i 和 j 代表分析线的跃迁能级层； $I_{\lambda}^{ij}$  和  $I_{\lambda_R}^{mn}$  分别代表分析线与内参考线的谱线强度； $A_{ij}$  和  $A_{mm}$  分别代表分析线与内参考线的自然跃迁概率； $g_i$  和  $g_m$  分别代表分析线与内参考线的

统计权重； $E_i$  和  $E_m$  分别代表分析线与内参考线的上层激发能级； $k_B$  是玻尔兹曼常数， $T$  是等离子体温度；

[0013] 步骤 4) 根据分析线的谱线自吸收校正系数来校正分析线的谱线强度，采用如下强度校正公式：

$$[0014] \quad \hat{I}_\lambda^{ij} = I_\lambda^{ij} / f_\lambda^b;$$

[0015] 其中： $\hat{I}_\lambda^{ij}$  为校正后的分析线的谱线强度；

[0016] 步骤 5) 重复步骤 2)、3)、4)，循环校正谱线强度，当分析线的自吸收校正系数达到设定精度时，获得最终校正后的等离子体发射谱线强度，至此完成等离子体发射谱线自吸收效应的校正过程。

[0017] 本发明所述内参考线具有高激发能级或低跃迁概率，其自吸收效应可以忽略不计，即自吸收效应为零，校正系数值为 1；所述等离子体为光学厚等离子体。

[0018] 本发明具有如下优点：

[0019] 1、本发明自吸收校正方法计算过程简单，仅需要很少的参数通过循环校正的方式，实现了光谱强度的自吸收校正，提高了样品组分定量分析的性能和准确性。

[0020] 2、本发明的方法不需要建立复杂的光学厚等离子体模型，只需要计算等离子体温度一个变量，通过循环的方式就可达到理想的校正效果，而且方法计算速度快、易于实施。

[0021] 3. 本发明方法可以用来更准确地测量等离子体温度，同时利用该方法可以提高谱线强度与元素浓度之间的相关系数，提高物质组分量化分析的准确度。

## 附图说明

[0022] 图 1 本发明工作流程图；

[0023] 图 2 为本发明铝合金样品自吸收校正前的玻尔兹曼图；

[0024] 图 3 为本发明对铝合金样品自吸收校正后的玻尔兹曼图。

## 具体实施方式

[0025] 如图 1 所示，本发明基于内参考线校正等离子体发射谱线自吸收效应的方法的工作流程为：

[0026] 基于内参考线，通过计算谱线自吸收校正系数得校正后的等离子体发射谱线强度，具体步骤如下：

[0027] 步骤 1) 在被分析元素的等离子体发射谱线中选择自吸收效应可以被忽略的一条谱线作为内参考线，认为其自吸收校正系数值为 1；

[0028] 步骤 2) 计算所有被分析元素的等离子体温度  $T$ ；

[0029] 步骤 3) 通过自吸收校正系数的计算公式计算分析线的谱线的自吸收校正系数；

[0030] 所述分析线的谱线自吸收校正系数计算公式为：
$$f_\lambda^b = \frac{I_\lambda^{ij} A_{mn} g_m}{I_{\lambda_R}^{mn} A_{ij} g_i} e^{-\frac{E_m - E_i}{k_B T}};$$

[0031] 其中： $f_\lambda^b$  定义为波长  $\lambda$  处的自吸收校正系数， $f_\lambda^b$  值在 0 和 1 之间，0 代表谱线完全被自吸收，1 代表谱线不存在自吸收； $R$  代表内参考线， $m$  和  $n$  代表内参考线的跃迁能级层； $i$  和  $j$  代表分析线的跃迁能级层； $I_\lambda^{ij}$  和  $I_{\lambda_R}^{mn}$  分别代表分析线与内参考线的谱线强度； $A_{ij}$

和  $A_{mn}$  分别代表分析线与内参考线的自然跃迁概率 ; $g_i$  和  $g_m$  分别代表分析线与内参考线的统计权重 ; $E_i$  和  $E_m$  分别代表分析线与内参考线的上层激发能级 ; $k_B$  是玻尔兹曼常数,  $T$  是等离子体温度 ;

[0032] 步骤 4) 根据分析线的谱线自吸收校正系数来校正分析线的谱线强度, 采用如下强度校正公式 :

$$[0033] \quad \hat{I}_\lambda^{ij} = I_\lambda^{ij} / f_\lambda^b ;$$

[0034] 其中 : $\hat{I}_\lambda^{ij}$  为校正后的分析线的谱线强度 ;

[0035] 步骤 5) 重复步骤 2)、3)、4), 循环校正谱线强度, 当分析线的自吸收校正系数达到设定精度时, 获得最终校正后的等离子体发射谱线强度, 至此完成等离子体发射谱线自吸收效应的校正过程。

[0036] 所述分析线的谱线自吸收校正系数计算公式推导过程 :

[0037] 本发明根据玻尔兹曼 (Boltzmann) 分布定律, 建立了等离子体发射谱线强度与元素浓度之间的自吸收修正模型为 :

$$[0038] \quad I_\lambda^{ij} = f_\lambda^b \cdot FC_s A_{ij} \frac{g_i}{U_s(T)} e^{-\frac{E_i}{k_B T}} \quad 1)$$

[0039] 其中  $F$  是与实验系统相关的实验系数,  $C_s$  是元素  $s$  的原子或离子数浓度,  $U_s(T)$  是配分函数, 其计算公式为 :

$$[0040] \quad U_s(T) = \sum_i g_i e^{-E_i/k_B T} \quad 2)$$

[0041] 其中 : 所述步骤 1) 中的内参考线具有高激发能级或低跃迁概率, 其自吸收效应可以忽略不计, 即自吸收效应为零, 自吸收校正系数值为 1。因此内参考线的光谱强度的模型为 :

$$[0042] \quad I_{\lambda_R}^{mn} = FC_s A_{mn} \frac{g_m}{U_s(T)} e^{-\frac{E_m}{k_B T}} \quad 3)$$

[0043] 结合模型 1) 与模型 2), 进而获得分析线的自吸收校正系数为 :

$$[0044] \quad f_\lambda^b = \frac{I_\lambda^{ij} A_{mn} g_m}{I_{\lambda_R}^{mn} A_{ij} g_i} e^{-\frac{E_m - E_i}{k_B T}} \quad 4)$$

[0045] 根据获得的自吸收校正系数计算校正后的谱线强度为 :

$$[0046] \quad \hat{I}_\lambda^{ij} = I_\lambda^{ij} / f_\lambda^b \quad 5)$$

[0047] 利用式 4) 获得自吸收校正系数唯一需要计算的量是等离子体温度  $T$ , 分析线的谱线参数 (自然跃迁概率、统计权重、激发能级) 可以通过原子光谱数据库获得, 例如 NIST 原子发射光谱数据库。等离子体温度的计算可以通过多谱线斜率法 (又称为 Boltzmann 图法) 及双线法。

[0048] 其中所述 Boltzmann 图法 : 根据 Boltzmann 分布定律, 当谱线不存在自吸收效应时令式 1) 中自吸收校正系数为 1, 并将模型变换成下面形式 :

$$[0049] \quad \ln \frac{I_\lambda^{ij}}{g_i A_{ij}} = -\frac{1}{k_B T} E_i + \ln \frac{C_s F}{U_s(T)} \quad 6)$$

[0050] 其中  $\ln \frac{I_{ij}}{g_i A_{ij}}$  和  $E_i$  成线性关系, 绘成直线图其斜率为  $-\frac{1}{k_B T}$ , 因此可计算出等离子体温度  $T$ 。

[0051] 等离子体温度的测量也可用简单的双线法。双线法是利用某一元素的两条不同激发能级的发射谱线强度来计算等离子体温度, 计算公式为:

$$T = \frac{E_i - E_m}{k_B \ln \left( \frac{I_{mn} g_i A_{ij}}{I_{ij} g_m A_{mn}} \right)} \quad (7)$$

[0053] 等离子体温度的计算是在谱线不存在自吸收效应情况下进行的, 因此当谱线存在自吸收时所计算的结果只是一个初步的估计值, 不是准确值。利用这个初始的温度值计算自吸收校正系数, 并校正谱线强度, 当得到新的谱线强度之后必须重新计算等离子体温度。因此这是一个循环过程, 直到自吸收校正系数或等离子体温度达到设定精度, 循环终止。设定精度定义为相邻两次循环计算结果的相对偏差, 本实施例设定值为 0.01, 也就是当相邻两次循环所计算的自吸收校正系数的相对偏差小于 0.01 时, 循环终止。

[0054] 图 2、图 3 给出了本实施例针对铝合金样品的测定过程。分析样品为标准铝合金样品 JISH2118-ADC12 中的 181, 校正其中的 Al, Mn, Cu 元素的光谱线。选择的光谱线波长见表 1 所示, 谱线对应的其他参数 (自然跃迁概率、统计权重、激发能级) 可以从 NIST 原子发射光谱数据库中查到。光谱通过激光诱导等离子体产生, 激光能量为 200mJ, 在样品表面形成的功率密度约为  $7.0 \text{GW}/\text{cm}^2$ 。光谱仪采用海洋光学的 LIBS 2500+, 波长范围为 200-980nm, 探测器为  $7 \times 2048$  像素的 CCD。

[0055] 表 1 选择的光谱线波长 (nm)

[0056]

Al I	226.35	226.91	236.71	237.31	257.51	265.25	266.04	305.47
	305.71	306.43	306.61	308.22	309.27	394.40	396.15	669.60
Cu I	217.90	324.75	327.40	510.55	521.82			
Mn I	279.83	380.67	403.08	403.31	404.14			

[0057] 请参阅图 1, 本发明的具体分析铝合金实施例步骤为:

[0058] 步骤 1) 输入整个光谱信息, 在被分析元素的发射谱线中选择一条自吸收校正系数值为 1 的谱线作为内参考线。本实施例中 Al I、Cu I、Mn I 的内参考线分别选为 305.71nm、217.90nm、404.14nm 波长处的谱线, 内参考线对应的上层激发能级分别为 7.668 电子伏、5.689 电子伏、5.182 电子伏。

[0059] 步骤 2) 计算所有被分析元素等离子体温度  $T$ 。本实验利用 Boltzmann 图方法计算等离子体温度。初始 Boltzmann 图参见图 2, 可以看出在自吸收校正前 Al I 元素的谱线存在强烈的自吸收效应, 其 Boltzmann 直线与 Cu I、Mn I 元素的 Boltzmann 线不平行。

[0060] 步骤 3) 通过分析线谱线的自吸收校正系数计算公式 4) 计算分析线的谱线自吸收校正系数;

[0061] 步骤 4) 通过步骤 3) 获得的自吸收校正系数及式 5) 校正光谱线强度；

[0062] 步骤 5) 重复步骤 2)、3)、4)，循环校正谱线强度，当分析线的自吸收校正系数达到设定精度时，循环终止，得到最终校正后的谱线强度。本实施例设定精度值为 0.01，也就是当相邻两次循环所计算的自吸收校正系数的相对偏差小于 0.01 时，循环终止。

[0063] 图 3 是经过自吸校正后的 Boltzmann 图。从图上可以看出，经过自吸收校正后所有元素的 Boltzmann 直线互相平行，尤其是 Al 元素的谱线都得到了较大的校正。通过该校正后的 Boltzmann 图能够更准确地计算等离子体温度。另外，通过校正后的谱线强度可以与元素浓度间建立线性关系，提高了样品组分定量分析的准确度。

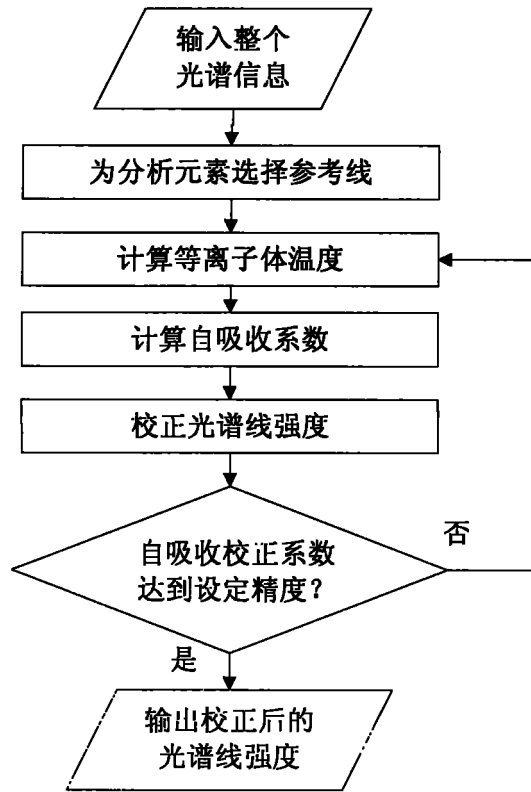


图 1

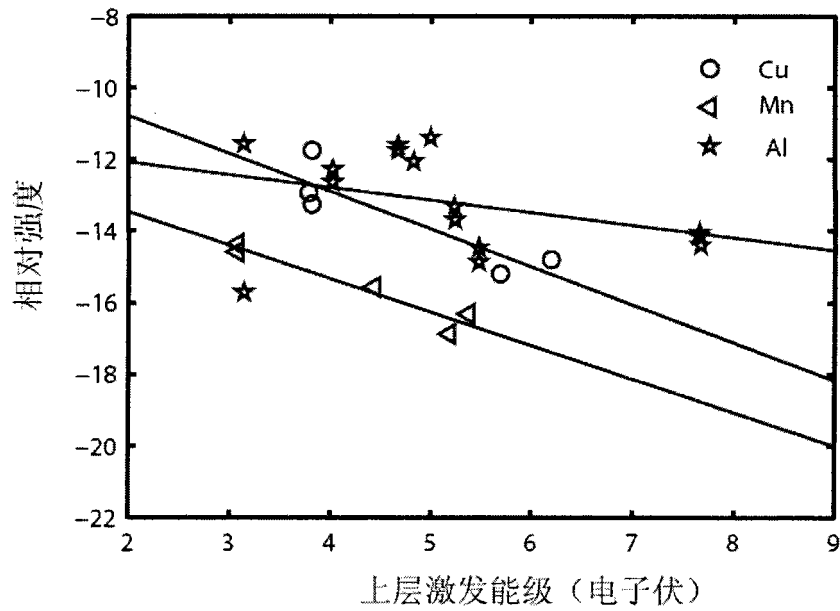


图 2



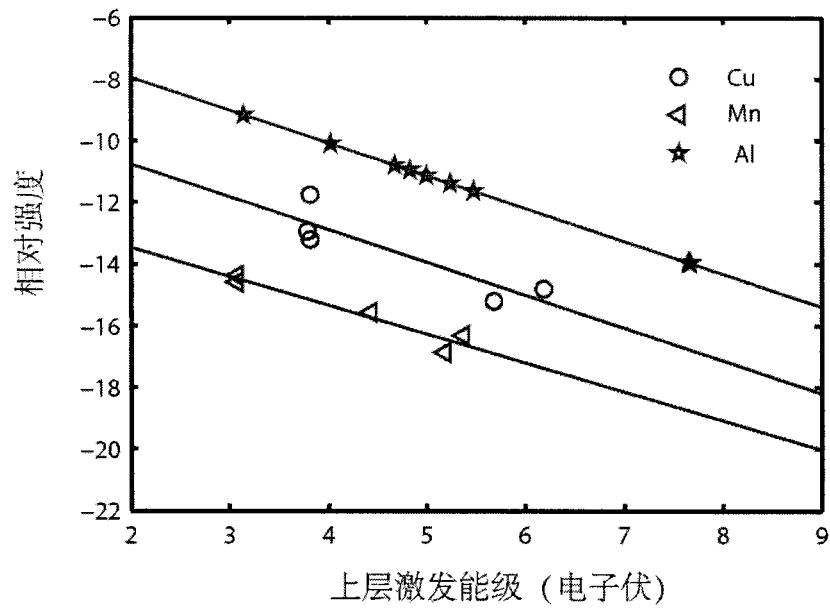


图 3