

文章编号 1004-924X(2025)19-3032-11

高重频光纤激光诱导击穿光谱对 TC4 钛合金的 免定标分析

朱方印¹, 林锐涛¹, 王 斌³, 蒋二龙⁴, 赵 楠^{2*}, 周稳稳⁴,
郑少锋³, 李嘉铭^{1*}, 张庆茂¹

- (1. 华南师范大学 光电科学与工程学院, 广东 广州 510006;
2. 广东技术师范大学 电子与信息学院, 广东 广州 510665;
3. 广东省口岸安全智能化检测重点实验室 黄埔海关技术中心, 广东 广州 510510;
4. 莱森光学(深圳)有限公司, 广东 深圳 518101)

摘要:传统激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)采用的低重频固体激光器存在长时间连续工作稳定性不足的问题。光纤激光诱导击穿光谱(Fiber Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, FL-LIBS)虽然可以提供更高的长期稳定性,但其重复频率过高,因此,目前皆用时间积分光谱结合参考样品定标曲线法定量分析研究。为摆脱参考样品的限制,本文在FL-LIBS平台上构建了高速高重频触发门控系统,实现了等离子体瞬态光谱的采集,开发出免定标定量分析算法,并改进内部参考线法(Internal Reference Self-absorption Correction, IRSAC)进行光谱自吸收校正,进一步提高了免定标定量分析的准确度。实验结果表明,TC4钛合金总体分析误差(Distance Error, DE)为0.883%~3.928%(质量分数),相比未校正自吸收效应减少16.879%~26.597%(质量分数)。这证明了该方法可以在高重频光纤激光烧蚀的条件下实现高准确度的免定标定量分析,为长时间连续工作的LIBS系统提供了解决方案。

关键词:激光诱导击穿光谱;光纤激光器;定量分析;自吸收效应;自由定标法

中图分类号:O657.3 文献标识码:A

doi:10.37188/OPE.20253319.3032

CSTR:32169.14.OPE.20253319.3032

Calibration-free analysis of TC4 titanium alloy using high-repetition-rate fiber laser-induced breakdown spectroscopy

ZHU Fangyin¹, LIN Ruitao¹, WANG Bin³, JIANG Erlong⁴, ZHAO Nan^{2*}, ZHOU Wenwen⁴,
ZHENG Shaofeng³, LI Jiaming^{1*}, ZHANG Qingmao¹

- (1. School of Optoelectronic Science and Engineering, South China Normal University,
Guangzhou 510006, China;
2. School of Electronics and Information, Guangdong Polytechnic Normal University,
Guangzhou 510665, China;

收稿日期:2025-07-31;修订日期:2025-08-13.

基金项目:国家自然科学基金资助项目(No. 62475075);广东省省级科技计划项目(No. 2023A1111120030, No. 2023A1515011641);广东省重点领域研发计划资助项目(No. 2023B0909030003);广东省口岸安全智能化检测重点实验室开放课题(No. 2023B1212010011);佛山国创院“揭榜挂帅”科技攻关项目(No. JB-GS2024001)

3. Huangpu Customs Technology Center, Guangdong Provincial Key Laboratory of Intelligent Port Security Inspection, Guangzhou 510510, China;

4. Lisen Optics (Shenzhen) Co., Ltd., Shenzhen 518101, China)

* Corresponding author, E-mail: zhaonan@gpnu.edu.cn;jmli@m.scnu.edu.cn

Abstract: Traditional laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) employing low-repetition-rate solid-state lasers exhibits insufficient stability during extended continuous operation. Although fiber-laser-induced breakdown spectroscopy (FL-LIBS) offers superior long-term stability, its high repetition rate poses challenges for conventional quantitative approaches, which typically rely on time-integrated spectra and calibration with reference samples. To remove dependence on reference standards, a high-speed, high-repetition-frequency triggered-gating system was implemented on an FL-LIBS platform to capture transient plasma spectra. A calibration-free quantitative analysis algorithm was developed, and the Internal Reference Self-absorption Correction (IRSAC) method was improved to compensate for spectral self-absorption, thereby enhancing the accuracy of calibration-free quantification. Experimental results for TC4 titanium alloy indicate total analysis distance errors (DE) ranging from 0.883% to 3.928% (mass fraction), corresponding to reductions of 16.879% to 26.597% (mass fraction) relative to uncorrected self-absorption. These findings demonstrate that high-accuracy calibration-free quantitative analysis can be achieved under high-repetition-frequency fiber laser ablation, offering a viable approach for LIBS systems that require prolonged continuous operation.

Key words: laser induced breakdown spectroscopy; fiber laser; quantitative analysis; self-absorption effect; calibration-free method

1 引言

在钛合金中,铝(Al)和钒(V)作为关键合金元素,对合金的性能优化起着至关重要的作用,适量的Al和V元素可以显著提高钛合金的抗拉强度、耐疲劳性、可焊性和热稳定性,因此,准确测定钛合金中的元素浓度具有重要意义。常见的定量分析方法有液相色谱-质谱串联法(Liquid Chromatography-Mass Spectrometry, LC-MS)^[1]、X射线电子能谱法(X-Ray Photoelectron Spectroscopy, XPS)^[2]、近红外光谱法(Near Infrared Spectroscopy, NIRS)^[3]和原子吸收光谱法(Atomic Absorption Spectroscopy, AAS)^[4]等。因为传统方法普遍存在成本高、操作复杂、耗时长、不够灵敏、危害环境、破坏样品和数据处理繁琐等问题,所以只适合在实验室做离线分析。因此,需要一种快速、无损且在线的检测技术来评估产品的质量,为钛合金生产提供实时的反馈^[5]。

激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Break-

down Spectroscopy, LIBS)是一种原子发射光谱,它以激光为光源烧蚀样品表面,高温下产生的等离子体在冷却时向外辐射出特定频率的光子,通过光谱仪进行光谱分析,利用特征谱线的波长和强度即可推断出样品的元素组成及含量^[6-7]。相对其他分析技术,该技术具有原位检测、远程测量、样品制备简单、分析快速及多元素同步检测等突出优势,在钛合金材料的实时成分分析方面展现出重要价值,目前已在环境监测^[8]、深空探测^[9-10]、地质勘探^[11]、食品安全^[12]和冶金分析^[13]等多个工业领域获得初步应用。

传统LIBS系统采用掺钕钇铝石榴石激光器(Neodymium-Yttrium-Aluminium Garnet-Laser, Nd:YAG-Laser)作为激光源进行定量分析,然而该激光器在长时间运行时功率会下降,导致激光能量不稳定,从而影响了定量分析的准确性^[14]。此外,激光器的重复频率通常低于100 Hz,这也限制了光谱收集的速度^[15]。光纤激光器具有光束质量好、脉冲重复频率高、散热性能优异、模块化设计、适应恶劣环境和输出功率稳定等优势,

具有更广泛的适配性,更适合在工业中进行定量分析^[16]。

近年来,不少研究人员在基于光纤激光器的 LIBS(Fiber Laser-LIBS, FL-LIBS)取得了进展。在基础研究方面,Gravel 等率先将光纤激光器应用于 LIBS 领域,分析了铝合金样品中微量元素的检测限,验证了光纤激光器用于 LIBS 定量分析的可行性^[17]。随后,郭连波等首次使用光纤激光器检测浆料中的水分,并结合信号脉冲 LIBS(Signal Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, SP-LIBS)提高了水性基质样品的光谱强度和分辨率^[18]。在定量分析方面,吕超等开发了一套基于光纤激光器和紧凑型光谱仪的便携式 FL-LIBS 系统,通过对铝合金进行定量分析,为恶劣工业环境下原位和实时检测铝合金纯度提供了一种新的思路^[19]。在提升定量分析准确性方面,Li Tianqi 等提出了黑体辐射参考自吸收校正法(Blackbody Radiation Referenced Self-Absorption Correction, BRR-SAC),将测得的光谱与相应的理论黑体辐射直接进行比较,计算出光收集系统的等离子体温度并获得收集效率,以进行自吸收校正^[20]。许博瀚等引入熵分析理论,提出了两种改进的 FL-LIBS 去背景方法,提高了分析精度。这些方法大大降低了 FL-LIBS 在定量分析的分析误差^[21]。

常规标准曲线法需要制备标准样品,建立元素特征谱线强度与浓度的对应关系,再通过比对样品谱线与标准曲线来计算元素含量。虽然该方法在分析基体匹配样品时效果优异,但由于基体效应明显且制样繁琐,实际应用较少。相比之下,免定标激光诱导击穿光谱技术(Calibration-Free Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, CF-LIBS)无需定标即可实现多元素同步检测,在定量分析中应用广泛。然而,现有的 FL-LIBS 研究多采用非门控采集方式,仅能获取时间积分光谱而无法解析瞬态等离子体参数(如温度、电子密度),且普遍缺乏自吸收效应校正,导致分析误差较大。

针对上述基于光纤激光器的 CF-LIBS 在定量分析中存在的问题,本研究采用增强型 CCD(Intensified Charge-Coupled Device, ICCD)的高速快门实现与高重频光纤激光同步,旨在有效抑

制干扰,提升免定标分析的准确性。

2 实 验

2.1 实验装置

FL-LIBS 实验装置如图 1 所示,主要由光纤激光器、光谱仪、增强型电荷耦合探测器、X-Y 位移平台、光电二极管、驱动电阻、耦合透镜组和光纤组成。

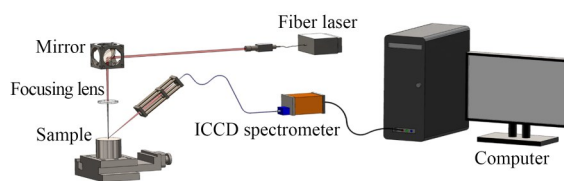


图 1 光纤激光诱导击穿光谱系统的硬件结构

Fig. 1 Hardware structure of FL-LIBS system

激发光源采用锐科激光技术公司生产的 RFL-P30Q/A3/115/3 型高重频光纤激光器,激光器的部分相关参数如表 1 所示。采用 Andor 公司 ME5000 中阶梯光栅光谱仪,配备 iStar DH334T 增强电荷耦合器件,光谱为 230~975 nm,分辨本领达到 6000,最小光学门宽小于 2 ns。

表 1 光纤激光器参数

Tab. 1 Fiber laser parameters

Laser parameters	Parameter values
Wavelength	1 064 nm
Maximum output power	31.1 W
Pulse width	123 ns
Repetition rate	30~60 kHz

本门控实验配备中阶梯光栅光谱仪和 ICCD 探测器。该设备搭载的高速快门可以达到 0.073 ns 的时间分辨率,采集 FL-LIBS 光谱时,必须使用该功能才能在一次曝光时间内积累大量等离子体,而驱动快门反复开关的触发信号便来自光电二极管。基于该内光电效应的光电二极管可以将光信号转化成电信号,具有响应速度快、灵敏度高等特点,非常适合在本实验中用来间接实现激光器对 ICCD 探测器的控制。由于光纤激光器频率高达 30 kHz,高频

信号在传输过程中,遇到瞬时阻抗提升而发生信号反射,从而表现出剧烈的抖动和失真。因此本实验中 ICCD 探测器、驱动电阻之间是并联,而光电二极管与这二者是串联。倘若驱动电阻太小,会导致触发信号的振幅变小,因而无法驱动 ICCD 探测器。总之,选择小的驱动电阻有利于获得真实的光电转化信号,但该信号不满足触发条件;选择大的驱动电阻能获得振幅大的信号,但是该信号抖动严重且不稳定,也会使得触发失效。本工作中选用驱动电阻为 1 000 Ω 。

触发同步是在激光产生的同时控制高速快门打开进行采集。光和电在空间中传播所花费的时间可以忽略,各仪器的响应时间在皮秒量级也能忽略,但将近 100 ns 的脉冲上升沿时间无法忽略。上升沿时间在该尺度是因为激光的脉宽有 120 ns,即理想情况下,等离子体产生 70~130 ns 后,探测器才开始采集,而该延迟的存在刚好回避了等离子体的韧致辐射,充当了触发模式下的门延迟。

2.2 实验样品

钛合金是以钛为基础,加入其他元素(如铝、钒、钼、铬等)组成的合金材料。本实验选用 6 个经认证的 TC4 钛合金标准样品,由中国船舶重工集团有限公司制备,其认证含量展示在表 2 中。

表 2 TC4 钛合金中各元素的认证含量

Tab. 2 Certified elemental composition of TC4 titanium alloy

Sample	$w(t)/\%$		
	Al	V	Ti
TC4-1	3.90	5.65	89.625
TC4-2	4.67	5.01	89.691
TC4-3	5.38	3.41	90.761
TC4-4	6.48	4.46	88.814
TC4-5	6.78	3.85	89.131
TC4-6	7.03	2.75	90.097

2.3 自由定标法

如果在温度变化不明显的窗口内观测等离子体的一小部分,可近似地满足局部热平衡(Local Thermodynamic Equilibrium, LTE)条件。处于 LTE 的等离子体可以根据自发辐射理论与

Boltzmann 分布定律,用温度和电子密度来描述。温度为 T 的等离子体中,处于上能级 k 的粒子跃迁到下能级 i ,向外辐射的强度表示为^[22]:

$$I_{ki} = \frac{hcNA_{ki}g_k}{4\pi\lambda U(T)} \exp\left(-\frac{E_k}{k_B T}\right), \quad (1)$$

其中: I_{ki} 表示跃迁辐射的强度, h 是普朗克常数, k_B 是 Boltzmann 常数; c 是光速, λ 是跃迁辐射中心波长, A_{ki} 是自发辐射跃迁系数, g_k 是上能级 k 的简并度; E_k 是上能级 k 的能量, N 是粒子数密度, $U(T)$ 是跃迁粒子在温度 T 下的配分函数。式(1)两边取对数得到:

$$\ln\left(\frac{4\pi\lambda I_{ki}}{hcA_{ki}g_k}\right) = -\frac{E_k}{k_B T} + \ln\left(\frac{N}{U(T)}\right), \quad (2)$$

$$y = \ln\left(\frac{\lambda I_{ki}}{A_{ki}g_k}\right), \quad (3)$$

$$x = E_k, \quad (4)$$

其中 I_{ki} 取谱线的实测强度。式(2)是个斜率为 $-\frac{1}{k_B T}$ 、截距为 $\ln\left(\frac{N}{U(T)}\right)$ 的平面直线。实际计

算过程中,根据式(3)和(4)所示的横纵坐标,绘制所有谱线的 Boltzmann 散点,再用直线拟合这些散点以建立 Boltzmann 平面,最后,根据拟合直线的斜率确定电子温度,加和从原子和离子的 Boltzmann 平面截距中确定粒子数密度。然而,由于自吸收效应的存在,微量元素的含量被高估,而基体元素的含量被低估。因此,研究光纤激光诱导等离子体的自吸收效应校正法有助于提高定量分析的准确度。

传统 LIBS 大多采用内部参考线法^[23](Internal Reference Self-absorption Correction, IRSAC)进行自吸收校正。由于自吸收系数计算过程涉及一种粒子的所有谱线,该方法要先确定一条作为自吸收系数参考的谱线,选择的标准一般是近似光学薄线。若认为参考谱线无自吸收效应,那么一种粒子的任一谱线就能从实测强度 I_j^{mea} 与参考谱线实测强度 I_R^{mea} 的关系中获得该谱线的自吸收系数 SA_j :

$$SA_j = \frac{I_j^{\text{mea}} \lambda_j (A_{ki} g_k \exp(-E_k/k_B T))_R}{I_R^{\text{mea}} \lambda_R (A_{ki} g_k \exp(-E_k/k_B T))_j}. \quad (5)$$

然而,实际操作中几乎无法获得光学薄线,参考谱线的自吸收系数 SA_R 不能视作等于 1,本

研究在传统 IRSAC 上做了微小改进,式(5)被改写为:

$$SA_j=SA_R\frac{I_j^{mea}\lambda_j\left(A_{ki}g_k\exp\left(-E_k/k_BT\right)\right)}{I_R^{mea}\lambda_R\left(A_{ki}g_k\exp\left(-E_k/k_BT\right)\right)}_j. \quad (6)$$

因此,IRSAC法的计算流程也需要改进。首先,确定需要进行自吸收效应校正的粒子。接着,将该粒子所有分析谱线的第一条设为参考谱线,并设其自吸收系数为 SA_R 。然后,以0.01为步长,从1到0循环赋值给 SA_R ,每一轮都能根据式(6)计算其他分析谱线的自吸收系数,得到所有原子或者离子谱线自吸收系数组成的自吸收系数组 $[SA]_1$ 。接着,判断 $[SA]_1$ 中最大的值是否小于1,如果小于1,则确定此时的 SA_R 和 $[SA]_1$

并跳出循环。再把该粒子的第二条分析谱线设为参考谱线,重复上边的过程得到 $[SA]_2$,以此类推得到自吸收系数矩阵 $[[SA]_1,[SA]_2,[SA]_3,\cdots[SA]_j]$ 。最后,选择矩阵中总和最大的 $[SA]$ 作为该粒子所有分析谱线的自吸收系数。若该粒子所有分析谱线的自吸收效应较强,可以选择总和最小的 $[SA]$ 。

3 结果与讨论

3.1 谱线选择

保持一定波长间距和上能级间距,从270~420 nm中择优挑选分析谱线,如表3所示。采集的钛合金光谱如图2所示,具有较为理想的信噪比。

表 3 TC4 钛合金所选择的分析谱线

Tab. 3 Selected analytical spectral lines of TC4 titanium alloy

Element	Wavelength/nm						
Ti I	291.20	294.82	295.61	318.64	365.34	385.81	388.28
	392.14	392.45	392.98	399.86	401.35	403.05	
Ti II	274.65	275.16	276.48	278.06	280.48	281.03	281.99
	282.13	282.88	283.40	283.65	284.19	284.59	285.11
	285.61	287.74	288.41	288.89	289.11	292.66	293.11
	293.60	293.85	295.88	297.91	301.72	302.26	304.67
	305.81	306.62	306.64	307.12	309.72	310.51	310.62
	311.77	311.98	312.79	312.85	313.08	314.38	314.80
	315.23	315.57	316.18	316.26	319.57	321.83	322.86
	323.13	323.65	323.90	325.19	325.29	325.42	326.19
	327.16	327.67	332.17	333.78	334.67	336.61	338.02
	340.24	340.98	345.24	346.15	346.55	347.71	348.36
	349.10	359.60	365.97	376.13	390.05	391.34	
V I	409.26	409.97	410.51	411.17	411.51		
V II	289.26	290.88	292.40				
Al I	265.24	266.03	308.21	309.27	394.40	396.15	

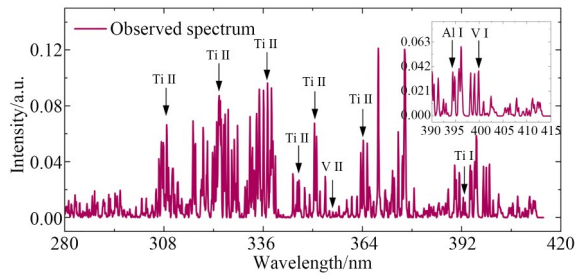


图 2 ICCD探测器采集到的FL-LIBS钛合金光谱
Fig. 2 FL-LIBS spectrum of titanium alloy collected by ICCD detector

3.2 等离子体温度

元素 Ti 拥有丰富的离子线,故本实验使用 Saha-Boltzmann 法计算 TC4 钛合金的电子温度。由于光谱中无法观测到 H_α 线,因此电子密度采用 Ti II 346.150 nm 的谱线展宽估算为 $4.757\times10^{17}\text{ cm}^{-3}$ 。Saha-Boltzmann 法计算电子温度的核心步骤是先假设温度为10 000 K,再拟合 Ti 原子线和 Ti 离子线根据得到的散点以建立 Saha-Boltzmann 平面,如图3所示。然

后,判断通过该平面斜率求出的温度与建立平面所用的温度是否相等,若不相等,则用求出的温度重新建立 Saha-Boltzmann 平面,再和

下一代平面斜率求出的温度进行比较,直到两个温度的差小于 10^{-6} ,将此时的值视作电子温度。

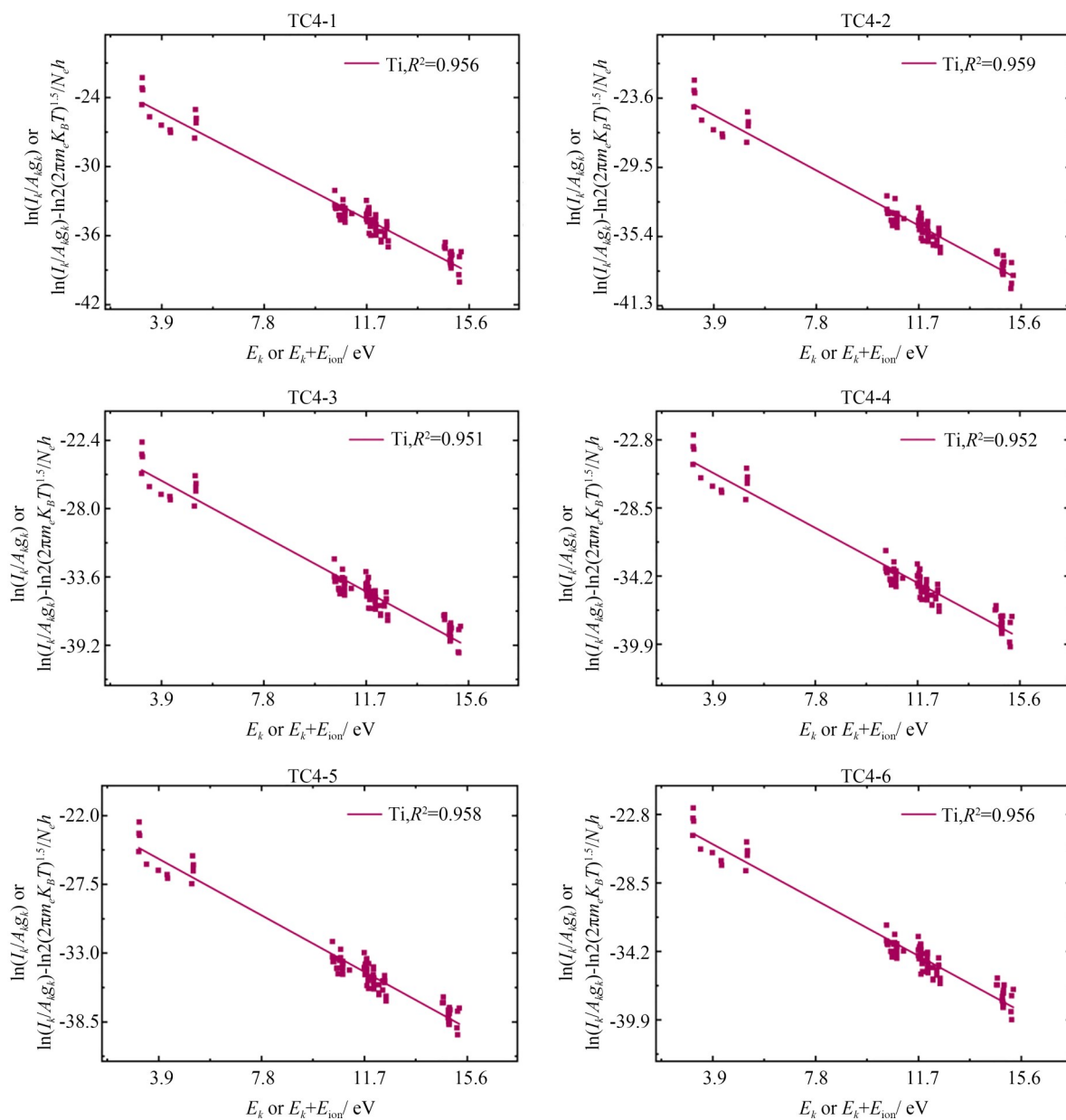


图3 6个TC4钛合金样品中Ti线的Saha-Boltzmann平面

Fig. 3 Saha-Boltzmann plots of Ti lines in six TC4 titanium alloy samples

元素Al的6条原子线拥有很强的自吸收效应,且Al在TC4钛合金中的含量大于3.9%(质量分数)。因此,在改进的IRSAC法中,Al原子线采用总和最小的自吸收系数组,而其他元素采用总和最大的自吸收系数组。校正完所有谱线的自吸收效应后,分别建立Al原子线、V原子线、

V离子线、Ti原子线和Ti离子线的Boltzmann平面,再从截距中确定各粒子数密度。图4和图5分别展示了TC4钛合金中各粒子在有、无自吸收效应校正下获得的Boltzmann面。可以看到,改进的IRSAC法修正了分析谱线在Boltzmann平面上的位置。

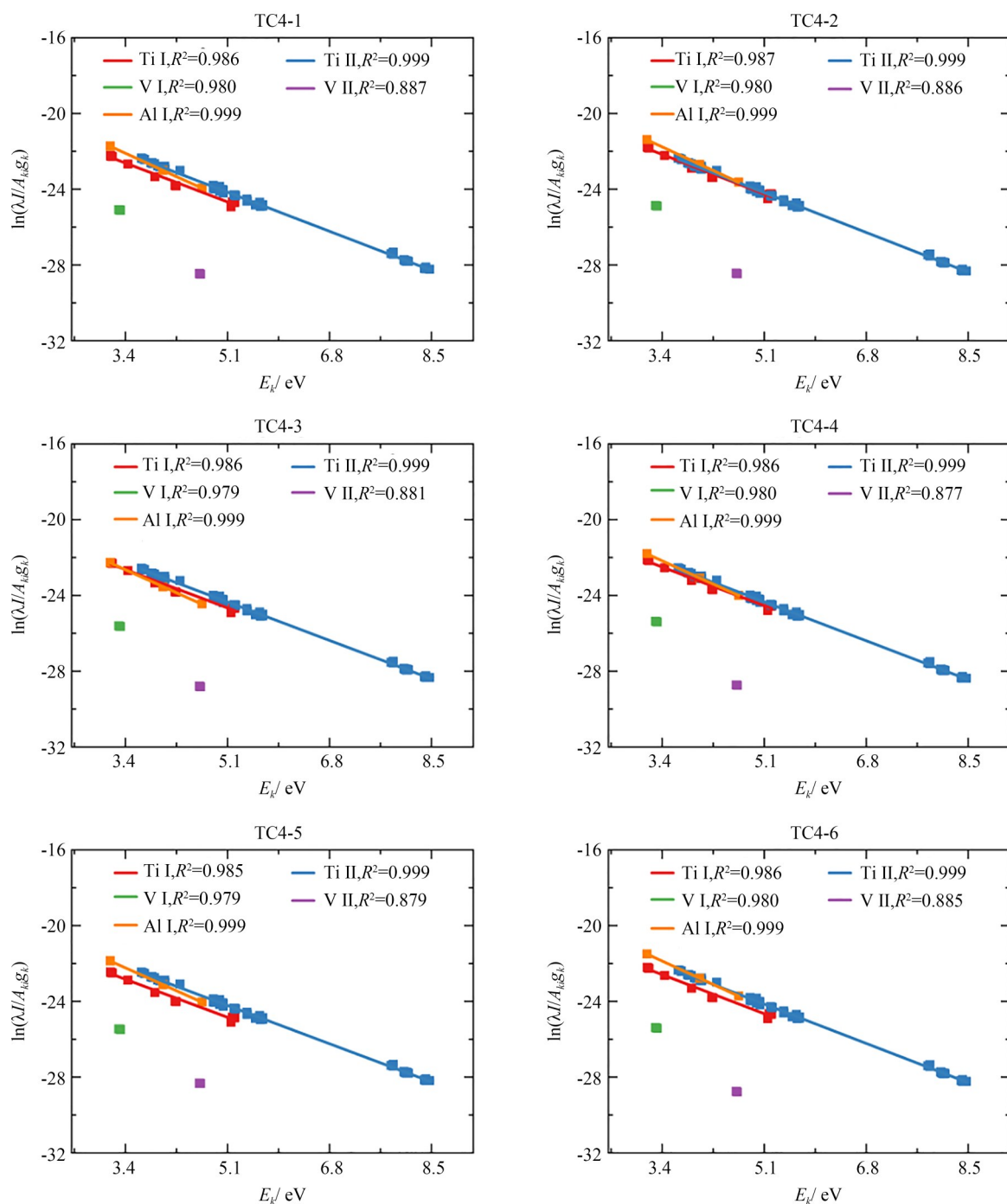


图4 6个TC4钛合金中元素Al,V和Ti使用改进的IRSAC法校正自吸收效应后建立的 Boltzmann平面

Fig. 4 Self-absorption-corrected Boltzmann plots of Al, V and Ti in six TC4 titanium alloys using improved IRSAC technique

3.3 元素含量预测结果

本实验对比了自由定标法在有无自吸收效应校正下定量分析TC4钛合金的结果。为了方便说明,将不校正自吸收效应的方法称为CF法,相对误差(Relative Error, RE)指的是某一元素

绝对误差与真实值的比值,用来评估单一具体元素的测量准确度,距离误差(Distance Error, DE)指的是所有待测元素测量值与实际值之间差异的总和,用来评估所有元素的总体测量准确度。二者都是较为常用的CF-LIBS评价指标。其计

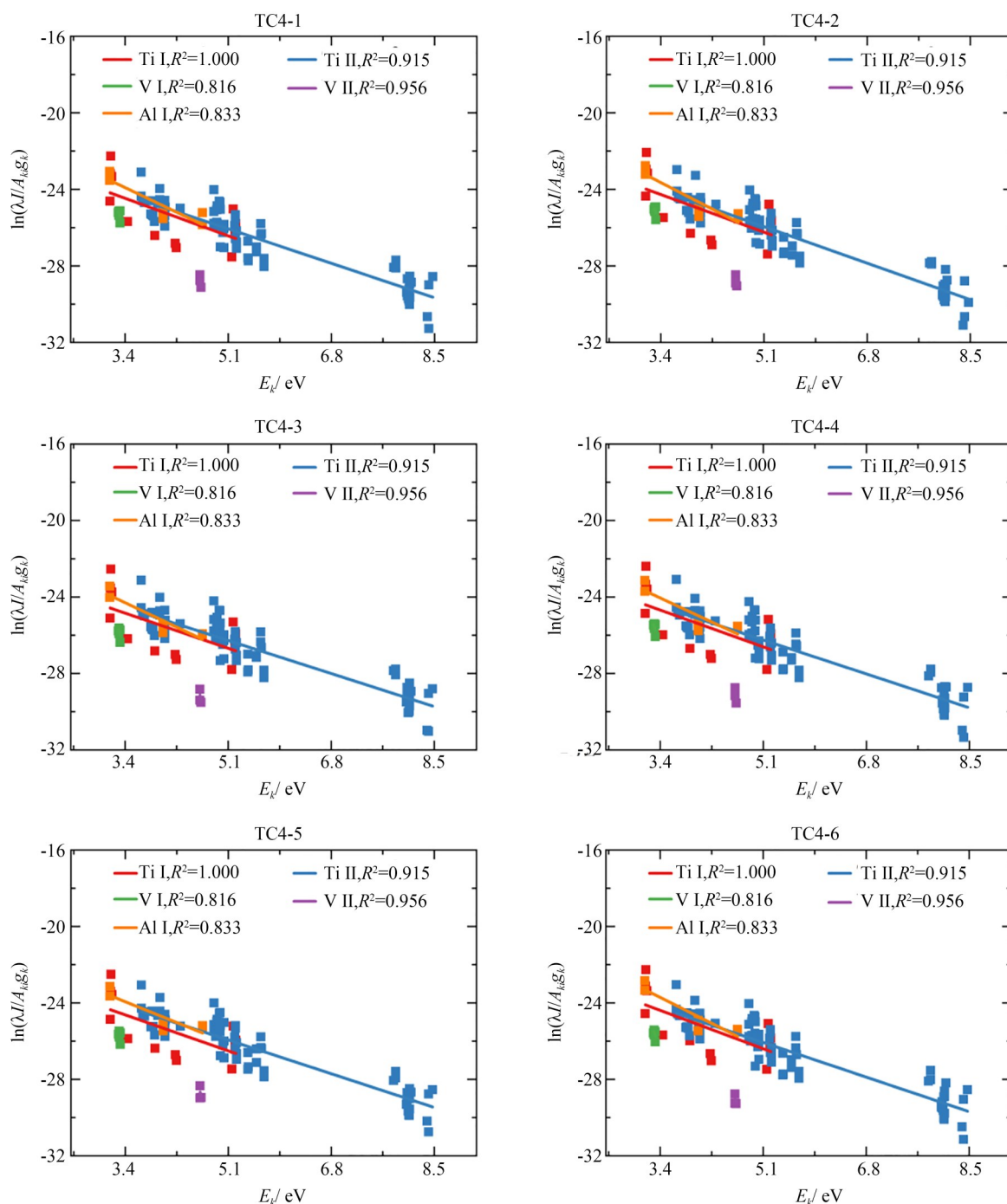


图5 6个TC4钛合金中元素Al,V和Ti未校正自吸收效应下建立的Boltzmann平面

Fig. 5 Boltzmann plots for Al, V and Ti under uncorrected for self-absorption in six TC4 titanium alloys

算公式如下:

$$RE = \left| \frac{C_s - M_s}{C_s} \right| \times 100\%, \quad (7)$$

$$DE = \sum_{s=1}^n |C_s - M_s|. \quad (8)$$

表4展示的是50次测量数据平均后的电子

温度以及各元素含量的预测值。TC4钛合金等离子体的电子温度在9 005~9 134 K。从表中可以看出,经过自吸收效应校正的结果有明显的提升:其中6个样品的DE从20.807%~29.404% (质量分数)下降到0.883%~3.928%;基体元素Ti的RE从10.191%~15.944%下降到

表 4 TC4 钛合金分别用两种方法计算的电子温度和预测的元素含量

Tab. 4 Electron temperatures calculated by two methods and predicted elemental concentrations in TC4 titanium alloy

TC4 titanium alloys		Temperature /K	$w(t)/\%$			DE/%
			Al	V	Ti	
TC4-1	True value	—	3.9	5.65	89.625	—
	CF	9 134	4.974	19.691	75.336	29.404
	CF-IRSAC		4.912	4.231	90.857	3.664
TC4-2	True value	—	4.67	5.01	89.691	—
	CF	9 005	4.998	19.112	75.889	28.232
	CF-IRSAC		5.598	4.507	89.895	1.636
TC4-3	True value	—	5.38	3.41	90.761	—
	CF	9 337	5.534	13.884	80.582	20.807
	CF-IRSAC		4.13	2.92	92.949	3.928
TC4-4	True value	—	6.48	4.46	88.814	—
	CF	9 213	5.928	16.917	77.154	24.668
	CF-IRSAC		6.547	4.046	89.408	1.075
TC4-5	True value	—	6.78	3.85	89.131	—
	CF	9 280	6.172	13.78	80.048	19.622
	CF-IRSAC		6.458	4.07	89.472	0.883
TC4-6	True value	—	7.03	2.75	90.097	—
	CF	9 103	6.006	13.106	80.887	20.59
	CF-IRSAC		5.824	2.537	91.639	2.96

0.227%~2.411%;元素 V 的 RE 从 248.508%~376.595% 下降到 5.708%~25.120%。虽然元素 Al 的 RE 并无太大区别,CF 法为 2.866%~27.533%,而 CF~IRSAC 法为 1.030%~25.948%。与传统固体激光器相比,此类光纤激光器单脉冲能量很小(≤ 1 mJ),产生的等离子体光学厚度非常小,导致自吸收效应也弱于传统 LIBS。TC4 系列钛合金中 Al 元素含量也比较

低,受自吸收影响也不大。因此,自吸收校正前后 Al 元素的测量误差无明显变化^[24]。图 6 中每个样品重复测量了 50 组光谱数据,IRSAC 自吸收校正后的误差棒确实被放大,但由于光纤激光器的高重复频率(≥ 30 kHz),50 组光谱数据可以在一秒内完成采集(速度远大于传统 LIBS)。因此,只要增加平均次数,就可以有效减小误差棒和测量重复性,降低 IRSAC 对测量重复性的影响。

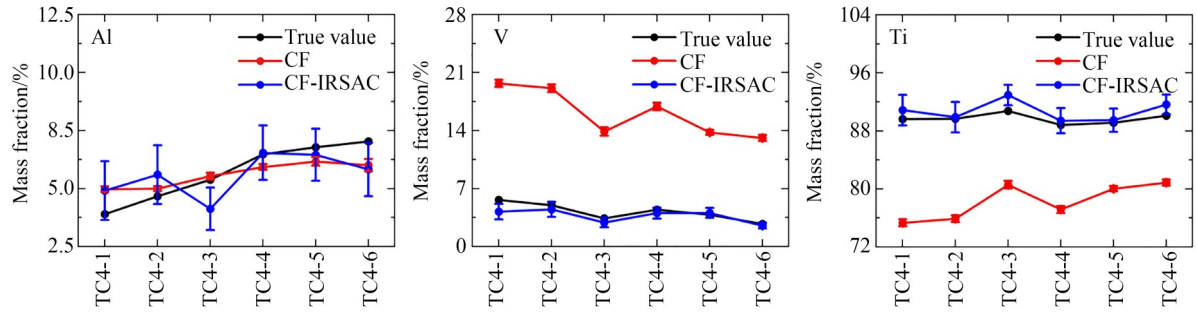


图 6 自由定标法预测 6 个 TC4 钛合金(各 50 个测量数据)中的元素 Al, V 和 Ti 含量

Fig. 6 Calibration-free determination for content of Al, V and Ti in six TC4 titanium alloys(50 sets of measurement data for each)

4 结 论

针对传统低重频固体激光器 LIBS 长期工作稳定性差,以及高重频光纤激光 LIBS(FL-LIBS)依赖参考样品定标的问题,本文提出了一套完整的解决方案。首先,通过构建高速高重频触发门控系统,实现了 FL-LIBS 等离子体瞬态光谱的精确采集。其次,开发了免定标定量分析算法,摆脱了对参考样品的依赖。最后,通过改进 IRSAC 方法进行光谱自吸收校正,显著提高了分析精度。在 TC4 钛合金的实验中,该方法将总体分析误差降低至 0.883%~3.928%(质量分数),较未校正时减少了 16.879%~26.597%(质量分数)。

参考文献:

- [1] KANG C D, ZHANG Y Y, ZHANG M Y, *et al.* Screening of specific quantitative peptides of beef by LC-MS/MS coupled with OPLS-DA [J]. *Food Chemistry*, 2022, 387: 132932.
- [2] KOVTUN A, JONES D, DELL'ELCE S, *et al.* Accurate chemical analysis of oxygenated graphene-based materials using X-ray photoelectron spectroscopy[J]. *Carbon*, 2019, 143: 268-275.
- [3] GOMEZ A, SAINBHI A S, FROESE L, *et al.* The quantitative associations between near infrared spectroscopic cerebrovascular metrics and cerebral blood flow: a scoping review of the human and animal literature [J]. *Frontiers in Physiology*, 2022, 13: 934731.
- [4] ABDULHUSSEIN N M, MUSLIM N M, HUSSEIN M A, *et al.* Green preconcentration procedures for the determination of aluminium in bottled beverages prior to electrothermal atomic absorption spectroscopy: a comparative study with environmental assessment tools [J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2024, 21(5): 1203-1212.
- [5] HAI R, WANG X Y, BAI X, *et al.* Analysis of an Al-Sn-Cu alloy by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy under varying sample temperature conditions [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2024, 217: 106976.
- [6] HAHN D W, OMENETTO N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields [J].

作者贡献说明:

朱方印:测量方法提出,实验设计和数据处理,论文构思和撰写;

林锐涛:实验设计,数据处理;

周稳稳:方法调查研究,论文修改;

蒋二龙:资源支持,验证;

赵楠:方法论,项目管理,资源支持;

王斌:获取资助,形式分析;

郑少峰:方法调研,资源支持;

李嘉铭:方法论,指导,项目管理,资源支持,审核编辑;

张庆茂:提供资源。

Applied Spectroscopy, 2012, 66(4): 347-419.

- [7] NOLL R, FRICKE-BEGEMANN C, CONNEMANN S, *et al.* LIBS analyses for industrial applications-an overview of developments from 2014 to 2018 [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(6): 945-956.
- [8] ZHANG Y, ZHANG T L, LI H. Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in environmental monitoring [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 181: 106218.
- [9] MELIKECHI N, MEZZACAPPA A, COUSIN A, *et al.* Correcting for variable laser-target distances of laser-induced breakdown spectroscopy measurements with ChemCam using emission lines of Martian dust spectra [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 96: 51-60.
- [10] VANIMAN D, DYAR M D, WIENS R, *et al.* Ceramic ChemCam calibration targets on Mars science laboratory [J]. *Space Science Reviews*, 2012, 170(1): 229-255.
- [11] MANARD B T, JR C D Q, BRADLEY V C, *et al.* Uranium single particle analysis for simultaneous fluorine and uranium isotopic determinations via laser-induced breakdown spectroscopy/laser ablation-multicollector-inductively coupled plasma-mass spectrometry [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(21): 14856-14863.
- [12] MA L X, YANG X N, XUE S S, *et al.* "Raman plus X" dual-modal spectroscopy technology for food analysis: a review [J]. *Comprehensive Reviews in Food Science and Food Safety*, 2025, 24(1): e70102.

- [13] DONG Y T, JI H C, WU X X, *et al.* Trends of sustainable recycling technology for lithium-ion batteries: Metal recovery from conventional metallurgical processes to innovative direct recycling [J]. *MetalMat*, 2024, 1(1): e5.
- [14] SAFI A, LANDIS J E, ADLER H G, *et al.* Enhancing biomarker detection sensitivity through tag-laser induced breakdown spectroscopy with NELIBS[J]. *Talanta*, 2024, 271: 125723.
- [15] KHUMAENI A, BUDI W S, HEDWIG R, *et al.* Spectrochemical analysis of stainless steel using 355nm and 1064nm Nd: YAG laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2024, 49(7): 10193-10200.
- [16] LI H C, LIU T Y, FU Y C, *et al.* Improving the accuracy of high-repetition-rate LIBS based on laser ablation and scanning parameters optimization [J]. *Optics Express*, 2022, 30 (21) : 37470-37483.
- [17] GRAVEL J Y, DOUCET F R, BOUCHARD P, *et al.* Evaluation of a compact high power pulsed fiber laser source for laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(7): 1354-1361.
- [18] GUO L B, CHENG X, TANG Y, *et al.* Improvement of spectral intensity and resolution with fiber laser for on-stream slurry analysis in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 152: 38-43.
- [19] LV C, ZHANG N, LIN Z J, *et al.* Determination of copper, magnesium, and manganese in aluminum alloys using laser-induced breakdown spectroscopy based on fiber laser ablation [J]. *Journal of Laser Applications*, 2023, 35(1): 012021.
- [20] LI T Q, HOU Z Y, FU Y T, *et al.* Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy (CF-LIBS) with blackbody radiation reference[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2019, 1058: 39-47.
- [21] XU Z Y, XU B H, PENG X Y, *et al.* Laser-ablation dependence of fiber-laser-based laser-induced breakdown spectroscopy for determining Cu, Mg, and Mn elements in aluminum alloys [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36 (11): 2501-2508.
- [22] CIUCCI A, CORSI M, PALLESCI V, *et al.* New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 1999, 53(8): 960-964.
- [23] SUN L X, YU H B. Correction of self-absorption effect in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy by an internal reference method [J]. *Talanta*, 2009, 79(2): 388-395.
- [24] QIN Y Z, XU Z Y, CAI D S, *et al.* Experimental investigation of the self-absorption effect in laser-induced breakdown spectroscopy based on fiber laser ablation[J]. *Spectroscopy*, 2025, 40(wp7).

作者简介:



朱方印(2002—),男,广西玉林人,硕士研究生,2024年于南京信息工程大学获得学士学位,主要从事光纤激光诱导击穿光谱方面的研究。E-mail: 724878365@qq.com

通讯作者:



李嘉铭(1990—),男,广东台山人,副教授,2013年、2018年于华中科技大学分别获得学士和博士学位,主要从事工业在线激光诱导击穿光谱方面的研究。E-mail:jmli@m.scnu.edu.cn

导师简介:



赵楠(1991—),女,河北石家庄人,副教授,2013年、2018年于华中科技大学分别获得学士和博士学位,主要从事光纤激光器及其工程应用方面的研究。E-mail:zhaonan@gpnu.edu.cn