

微孔喷射辅助水溶液样品激光诱导击穿光谱 在线分析方法研究

生鹏鹏¹, 钟石磊^{1,2}, 孙欣^{1,2}

¹青岛大学物理科学学院, 山东 青岛 266071;

²应用物理国家级实验教学示范中心(青岛大学), 山东 青岛 266071

摘要 受到水溶液内部复杂基质效应的影响,激光诱导击穿光谱(LIBS)技术在水溶液样品的连续在线检测分析应用中受到很大制约。提出了一种微孔喷射辅助 LIBS 的新技术,用以实现水溶液中金属元素的连续在线分析。该方法通过微米量级的小孔矩阵和压电陶瓷振荡片将流动液体在线转化成密集的小液滴并连续喷出来,辅助 LIBS 系统进行检测。依据此思路,设计实现了一套由微孔喷射装置和传统 LIBS 装置组成的微孔喷射辅助 LIBS 检测系统。利用该系统,以水溶液中的 Ca 元素为目标元素展开实验,研究该方法的最优化实验参数、等离子体物理特性和检测能力等。结果表明,该方法对 Ca 元素的在线检测限能够达到 0.96 mg/L,且在 0~1124 mg/L 范围内谱峰强度和浓度之间具有较好的线性关系。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 微孔喷射装置; 水溶液; Ca; 在线分析

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0711002

Micro Hole Sprayer Assisted Laser Induced Breakdown Spectroscopy for Online Analysis of Trace Metal Elements Dissolved in Water

Sheng Pengpeng¹, Zhong Shilei^{1,2}, Sun Xin^{1,2}

¹College of Physics, Qingdao University, Qingdao 266071, China;

²National Demonstration Center for Experimental Applied Physics Education (Qingdao University),
Qingdao 266071, China

Abstract Due to the complex matrix effects in bulk water, the application of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) in online continuous detection and analysis of liquid sample is limited. Thus, we propose a new method of LIBS assisted by micro hole spraying technology. The essence of this method is to transform the flowing liquid sample into dense droplets and spurt out continuously through a micron hole matrix and piezoelectric ceramic in order to assist the analysis of LIBS. A detection experimental system is established, composing of a micro hole ultrasonic system, a 1064 nm Nd:YAG laser and a fiber optic spectrometer. A series of experiments and analysis are carried out to detect the calcium element dissolved in pure water with the detection experimental system. The optimum experimental parameters, the physical properties of plasma and the analysis ability of this method are studied. The results show that the limit of detection for calcium element is as low as 0.96 mg/L. And there is a good linearity between spectral peak intensity and concentration within the range of 0-1124 mg/L.

Key words spectroscopy; LIBS; micro hole sprayer; water solution; calcium; on-line analysis

OCIS codes 140.3440; 300.2530

收稿日期: 2017-12-27; 收到修改稿日期: 2018-02-06

基金项目: 国家重点研发计划(2016YFC0302101)、青岛市应用研究计划(2015125)

作者简介: 生鹏鹏(1992—),男,硕士研究生,主要从事激光光谱技术方面的研究。E-mail: 1165651483@qq.com

导师简介: 钟石磊(1978—),男,副教授,硕士生导师,主要从事激光光谱技术方面的研究。

E-mail: emil_z@163.com(通信联系人)

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种利用高能量密度脉冲激光对样品进行烧蚀产生等离子体,然后通过测量等离子体发出的元素特征光谱来进行样品元素成分分析的技术。自 LIBS 技术问世以来,其以快速、灵敏度高、宽检测范围、可连续实时在线分析等优点被广泛应用于地质^[1]、煤炭^[2]、冶金^[3]、制药^[4]和环境^[5]等领域,尤其是在原位、在线实时检测方面有着显著优势:在冶金工业中,采用长脉冲非接触^[6-7]或探针^[8-9]方法,对 Si、Fe 和 Mn 等重要元素实现了现场连续测量;在煤炭行业,通过自动取样^[10-11]实现了煤炭和煤灰的连续在线检测;在气体探测方面,针对燃煤和烟花爆竹等引起的大气重金属污染^[12]开展了连续实时检测研究。这些研究充分展示了 LIBS 技术在连续在线检测方面的应用前景。

在海洋科学和环境科学领域,对于水体样品中金属元素的在线检测技术也有很多需求。如:海洋科学研究中,Na、Ca、Mg 和 Fe 等元素在海水水体中的分布和浓度变化对海洋生态或海洋地质科学研究具有重要的指导意义;水体中水质的硬度、重金属污染等的快速在线分析,对于环境安全具有重要意义。因此,LIBS 技术在上述领域也有着较为广阔的应用前景。

然而,受到基质效应的影响,LIBS 技术在水溶液样品检测领域面临许多困难。激光脉冲在水中的吸收、等离子体产生的冲击波和气泡环境等,都对 LIBS 检测的灵敏度和稳定性造成了不利影响。许多相关研究将注意力集中在通过发展新的信号增强方法来提高检测灵敏度和改善信号稳定性上。一方面,为了满足水下原位检测应用的需要,研究者开展了双脉冲或长脉冲^[3,13] LIBS 增强方法的研究:Lazic 等^[14]利用不同能量的双脉冲进行水溶液实验,得到了 Mg 元素的检测限为 0.2 mg/L;Thornton 等^[15]采用 150 ns 的长脉冲实现了 3000 m 海水下多元素的原位探测,测得 Li 元素的检出限为 0.17 mg/L, Ca 元素的拟合度达到了 98.67%。许多研究也就背后的机理展开了研究,以期达到更佳信号改善效果:薛博洋等^[16]研究了超击穿阈值下的等离子体特性;Tian 等^[17]研究了激光聚焦角的影响, Ca 元素最大增益达到了 60 倍。虽然双脉冲-LIBS(DP-LIBS)方法和长脉冲在原位检测应用中有明显的优势,但在系统要求更高的前提下信号的增强能力有限。另一方面,一些研究者则通过诸如富集、固化、附着和

雾化等方法改变样品形态来达到信号增强的目的,虽然这些方法在较大程度上改善了水溶液样品的 LIBS 信号,但仍无法满足在线、快速、连续检测的应用需求。比如:超声雾化辅助 LIBS(UN-LIBS)方法^[18]的检测限能够实现 1~3 个数量级的改善,其中 Ca 元素的检测限达到了 0.02 mg/L,但却未见连续在线工作模式方面的报道;射流方法虽然能够实现连续在线检测,但检测能力不足, Cu 元素的检测限仅为 12 mg/L^[19]。本文针对水体中金属元素连续、在线 LIBS 分析,结合喷流和雾化两种方法的特点,提出了一种基于微孔喷射技术来辅助水溶液样品 LIBS 连续在线检测分析的方法,并以水体中常见的 Ca 元素为基本目标元素,对该方法的特性展开实验研究。

2 实验部分

实验系统由传统的 LIBS 检测装置和微孔喷射辅助系统组成,如图 1 所示。微孔喷射辅助系统由进样装置、微孔喷射装置和整流装置组成。以调速蠕动泵作为进样系统,将溶液样品注入到微孔喷射装置中,蠕动泵流速选择 0.8 mL/s。微孔喷射装置的核心装置为定制的直径为 10 mm 的金属薄片(如图 2 所示),薄片中心为通过脉冲激光微加工而成的直径为 4.5 mm 的圆形喷射区,喷射区是由 450 个微米量级的小孔组成的微孔阵列。薄片一侧粘贴压电陶瓷振荡片,振荡片的工作频率约为 110 kHz,每个小孔加工成为喇叭状。为进行对比研究,将小孔直径设定为 9 μm 和 20 μm 两个规格。工作时水溶液样品由进水孔进入,流经薄片一侧时在液体张力和压电陶瓷高频振动的作用下,小液滴状的样品从薄片的另一侧高速喷射出去,液滴直径约为小孔直径的 2 倍。在导流装置的辅助下,喷射出的液滴在导流管上方形成流速和形状较为稳定的柱状密集液滴。剩余的样品由排水孔排出。

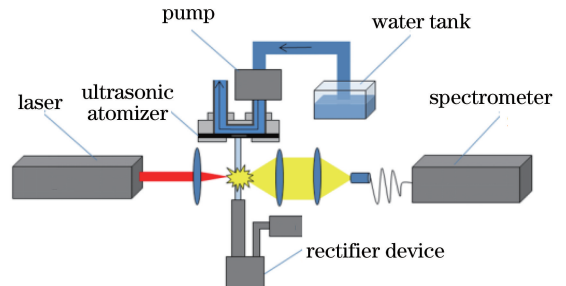


图 1 微孔喷射辅助 LIBS 系统光路图
Fig. 1 Experimental setup of micro hole sprayer assisted LIBS

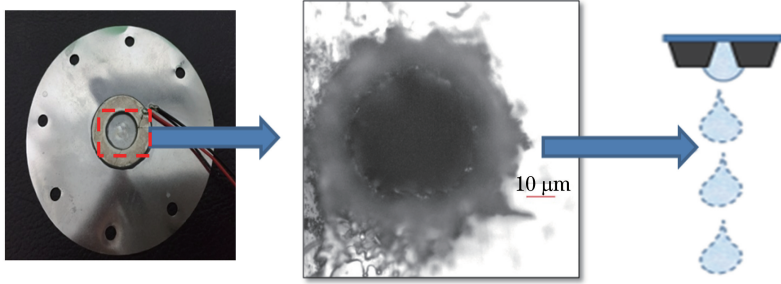


图 2 微孔喷射片及其原理图

Fig. 2 Picture and schematic of micro hole sprayer

LIBS 系统包括激光光源、激光聚焦透镜、信号采集透镜、光纤和光谱仪等,用于激光等离子体的激发和光谱信号的收集。激光光源为调 Q 脉冲激光器 Nd : YAG (Beamtech, Dawa200), 选用基频 1064 nm 输出,脉冲宽度为 8 ns,能量为 0~200 mJ。通过脉冲发生器(Quantum Composers 9520)延时。激光脉冲经石英透镜(焦距 $f = 38.1$ mm)聚焦,在导气管上方击穿柱状密集液滴产生等离子体。为了减小密集液滴导致的散射和吸收,选择在柱状密集液滴的边缘处击穿。使用石英透镜将收集到的等离子体辐射收集到光纤中,收集光路光轴与激光光路光轴的夹角呈 90° 。由光谱仪(Avantes, Avaspec-2048, 谱宽为 190~710 nm,狭缝宽度为 $25 \mu\text{m}$,光栅常数为 600 lines/mm)分光采集光谱数据,积分时间为 1 ms,延迟 $1.59 \mu\text{s}$ 。光谱数据用 Excel 和 Origin 软件进行处理。

实验以水溶液中常见的 Ca 元素作为检测目标元素。溶液样品选用去离子水和分析纯 $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 配制。

图 3 为实验获得的光谱曲线中 Ca II 393.366 nm、Ca II 396.847 nm、Ca I 422.673 nm 三条谱线的光谱图。选用谱峰较强、干扰峰较少的 Ca II 393.366 nm 线作为目标谱线。

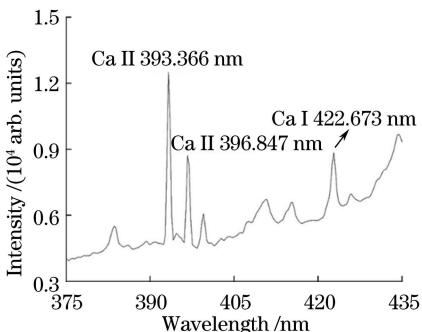


图 3 Ca 元素的 LIBS 光谱图

Fig. 3 LIBS spectrum of calcium element

3 结果与分析

3.1 实验参数优化

对 LIBS 光谱信号与微孔直径、数据处理方法、积分脉冲数和激光能量之间的关系进行研究,以获得最优的实验参数。图 4 是不同孔径和数据处理方法下 Ca 元素光谱强度的稳定性。

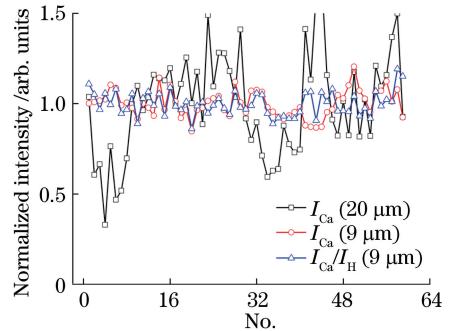


图 4 不同孔径和数据处理方法下归一化光谱强度的稳定性
Fig. 4 LIBS spectrum intensities at different pore sizes and data processing methods

由图 4 所示的光谱强度的稳定性可以看出: $9 \mu\text{m}$ 孔径下光谱信号的绝对强度稳定性优于 $20 \mu\text{m}$ 孔径, $20 \mu\text{m}$ 孔径下光谱绝对强度的相对标准偏差 (RSD) 为 15.47%, $9 \mu\text{m}$ 孔径下光谱绝对强度的 RSD 仅为 4.13%。这是因为 $9 \mu\text{m}$ 比 $20 \mu\text{m}$ 的孔更小,形成的水滴小且间距大,在相同的导流作用下能更好地被收拢聚集,最终形成的柱状密集液滴更加均匀稳定。此外, $9 \mu\text{m}$ 孔径下的 Ca 元素的光谱强度远大于 $20 \mu\text{m}$ 孔径下的光谱强度,为后者的 1.5 倍。因此,选用 $9 \mu\text{m}$ 微孔喷射片进行后续实验,经测定,其提升效率约为 0.048 mL/s。

在孔径和其他参数相同的条件下,以 H_α 谱峰作为内标得到的 Ca 元素光谱信号的 RSD 为 3.30%, 优于谱线绝对强度的 4.13%。因此选用以 H 为内标的内标法作为后续的数据处理方法。

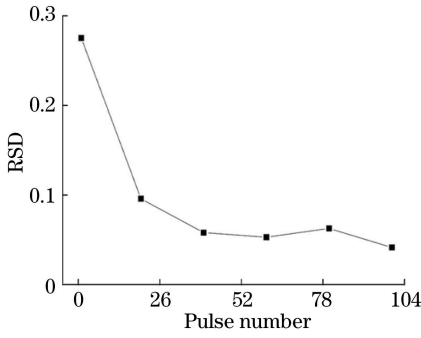


图 5 光谱信号 RSD 随积分脉冲数的变化
Fig. 5 Changes of LIBS spectrum RSD with different pulse number

图 5 是 Ca 元素光谱信号 RSD 随积分脉冲数的变化,积分脉冲数从 1 到 100 共 6 组,每一个积分下的 RSD 由 24 条谱线求得。

由图 5 可见:随着积分脉冲数增加,Ca 元素光谱信号的 RSD 逐渐减小,稳定性逐渐提高;当积分脉冲数为 100 时,信号 RSD 达到 5% 以下。说明增加积分脉冲数可以得到更稳定的元素光谱信号。本研究采集的数据都是对连续采集的 100 脉冲的发射光谱信号进行积分获得的。

图 6 为不同激光能量激发下 Ca 元素光谱信号 RSD、绝对强度与激光能量之间的关系,激光能量为 60.1~101.5 mJ。

表 1 玻尔兹曼绘图法选用的谱线及参数

Table 1 Spectral line and parameters for Boltzmann drawing method

Element	Wavelength /nm	$g_i A_{ij} / (10^8 \text{ s}^{-1})$	E_j / eV	E_i / eV	$\ln(I_{ij} / g_i A_{ij})$
Ca II	315.887	12	3.123	7.047	-15.89
Ca II	317.933	22	3.151	7.050	-15.66
Ca II	393.366	5.88	0	3.151	-11.56
Ca II	396.847	2.80	0	3.123	-11.45

以表 1 中 Ca 元素各离子线的上能级能量作为横坐标,以计算得到的 $\ln(I_{ij} / g_i A_{ij})$ 值作为纵坐标,在直角坐标系中标出各点后进行线性拟合,得到图 7。

根据拟合结果,得到拟合直线的斜率和截距,所得直线方程为

$$\ln(I_{ij} / g_i A_{ij}) = -1.09E_i - 8.08. \quad (1)$$

直线拟合的决定系数(R^2)为 99.75%。根据玻尔兹曼绘图法原理,拟合直线的斜率等于 $-1/(kT)$,其中 k 为玻尔兹曼常数, T 为等离子体的电子温度。经求解可得电子温度为 $1.06 \times 10^4 \text{ K}$ 。

利用氢元素巴尔末线系中的 α 线(656.277 nm)计算所提方法中等离子体的电子密度是 LIBS 检测中常用的一种方法。图 8 是 H_α 656 nm 谱线及

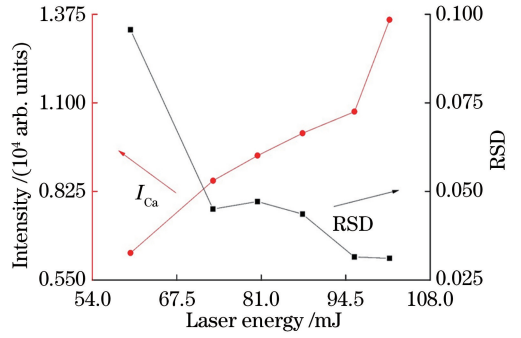


图 6 光谱信号绝对强度、RSD 与激光能量之间的关系
Fig. 6 Relationship between LIBS spectrum intensity or RSD and laser energy

从图 6 中可以看出:Ca 元素光谱信号的 RSD 随激光能量的增强而变小。这说明提高激光能量可以提高系统稳定性;光谱信号的绝对强度随激光能量的增强而增强。考虑到样品浓度范围内的有效性,选用激光能量为 80.4 mJ。

3.2 微孔喷射辅助 LIBS 等离子体的物理特性

为了解该方法等离子体的物理特性,选用 Ca 元素的离子谱线和玻尔兹曼绘图法^[20]来计算等离子体的电子温度。表 1 为选用的谱线及参数, g_i 为上能级简并度, A_{ij} 为从 i 到 j 能级的跃迁几率, E_j 为 j 能级对应的能量, E_i 为对应上能级的能量, I_{ij} 为谱线谱峰的强度。

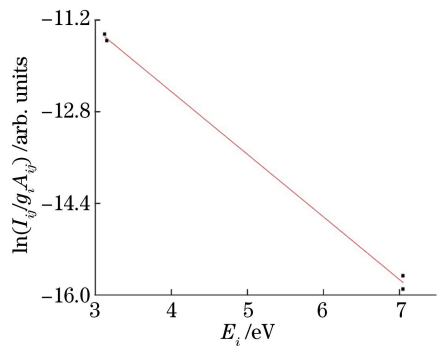


图 7 Ca 元素的玻尔兹曼图

Fig. 7 Boltzmann plot of calcium element

Lorentz 拟合的结果。

如图 8 所示, H_α 谱线数据可以较好地同 Lorentz 函数拟合,拟合的 R^2 值达到了 99.25%。

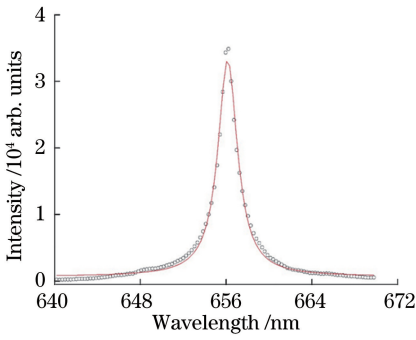


图 8 H_α 656 nm 谱线及 Lorentz 拟合

Fig. 8 H_α 656 nm spectral line and Lorentz fitting curve

根据拟合结果可知其 Stark 展宽值为 2.208 nm。根据文献[21]可知, 等离子体的电子密度 N_e 可由表达式 $N_e = C(N_e, T)(\Delta\lambda_{FWHM})^{\frac{3}{2}}$ 确定。其中: $C(N_e, T)$ 为与电子温度、电子密度弱相关的系数, 可以由查表[21]得到; 电子温度在前面已经算出, 为 10600 K; $\Delta\lambda_{FWHM}$ 为拟合后得到的 Stark 展宽。经计算, 电子密度 N_e 为 $3.70 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

根据局部热力学平衡(LTE)条件, 电子密度须满足 $N_e \geq 1.6 \times 10^{12} \times T^{\frac{1}{2}} \times \Delta E^3$ [22]。

在所求得电子温度下, 等离子体满足 LTE 条件的电子密度下限为 $1.15 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 求得的等离子体电子密度为 $3.70 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$, 远大于 $1.15 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$, 满足 LTE 条件的要求。

3.3 Ca 元素检测限的计算

为了得到低浓度范围内谱峰强度和元素浓度之间的关系, 对 Ca 元素质量浓度在 1~15 mg/L 范围内的 8 组样品进行实验。图 9 是 Ca 元素谱峰强度和浓度之间的关系及线性拟合曲线。图中每一个点都是同一浓度下获得的 24 条谱线强度的平均值。

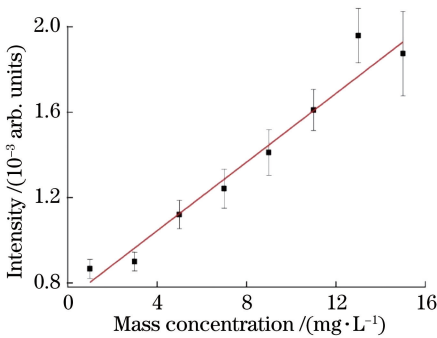


图 9 Ca 元素线性拟合曲线

Fig. 9 Fitting curve of calcium element

图 9 中拟合曲线的相关系数为 94.7%。系统的检测限(LOD)可由表达式 $V_{LOD} = 3\sigma/s$ [23] 确定, 其

中, σ 为空白样品光谱背景噪声, s 为光谱拟合曲线的斜率。经计算, 本系统对 Ca 元素的检测限为 0.96 mg/L。

根据文献对 Ca 元素 LIBS 检测限的报道, 所提方法的 LOD 不及 UN-LIBS 的 0.02 mg/L[18], 但优于雾化辅助 LIBS 的 1.2 mg/L[24]。这与不同方法形成的水滴颗粒的大小、密度和稳定性等有关, 也与系统参数有关。与液体表面击穿的 0.3 mg/L[25] 和喷流的 0.6 mg/L[26] 相比, 所提方法的 LOD 略差, 但在同一数量级上, 较双脉冲的 41.7 mg/L[27] 提高了约 2 个数量级。考虑到上述文献中均采用具有增强功能和时间分辨性能的 ICCD, 而所提方法使用的是更适合现场实时检测的微型光纤光谱仪, 在激光能量等参数的选择上也存在差异, 故所提方法的 LOD 有进一步提高的空间。

3.4 Ca 元素定量分析

为了研究所提方法的定量分析能力, 对 Ca 元素质量浓度在 140~2808 mg/L 范围内的 20 组样品进行研究。图 10 是谱峰强度和浓度之间的关系及线性拟合曲线。图中每一个点都是同一浓度下获得的 24 条谱线强度的平均值。

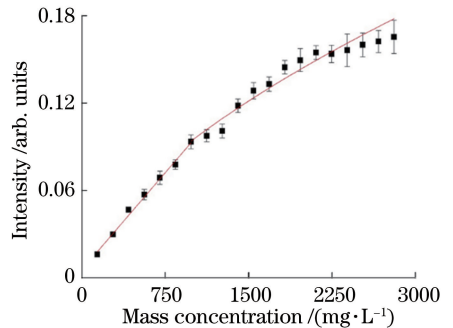


图 10 20 个浓度样品的线性拟合曲线

Fig. 10 Linear fitting curve of samples with 20 concentrations

从图 10 可以看出, 当质量浓度较低时, 谱峰强度与样品质量浓度之间的线性关系较好, 随着质量浓度逐渐增加, 线性关系变差。在原子光谱成分分析中, 谱线的强度和元素的质量浓度 c 之间一般满足赛伯·罗马金(Scheibe-Lomakin)公式[28]:

$$I = Ac^b. \quad (2)$$

式中: I 为目标元素某个谱的谱峰强度; c 为目标元素的质量浓度; A 为常数; b 为自吸收系数, 它与元素浓度、元素的原子和谱线性质有关, 一般小于或等于 1。在图 10 中, 当质量浓度较小时, 谱峰强度和浓度之间的线性关系较好, b 值基本可以近似为 1。随着 Ca 元素的质量浓度增大, 线性关系变差, b 值也

随之逐渐变小,这一结果很好地对应了上述理论。其原因可能是谱线的自吸收随元素浓度增高而逐渐增强。

由图 10 可知,Ca 元素谱线的线性范围为 0~1124 mg/L。海水中 Ca 元素的含量一般在 440 mg/L 左右,完全在线性范围之内。因此,可以利用此范围内的 8 个样品数据来确定定标曲线。图 11 给出了样品的线性拟合曲线。

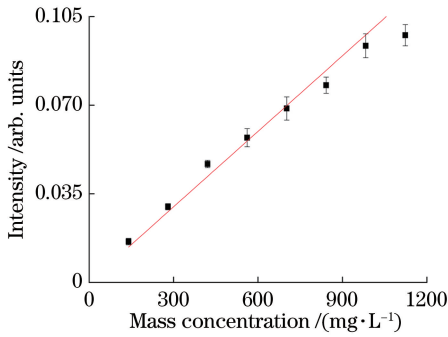


图 11 8 个浓度样品的线性拟合曲线

Fig. 11 Linear fitting curve of sample with eight mass concentrations

依据图 11 得到的方程($R^2 = 99.02\%$)可以估算元素谱峰强度,对方程进行变换后可得所提方法计算元素质量浓度的公式:

$$c = 10057.33 \times I. \quad (3)$$

将光谱强度 I 代入式(3)可得各样品的平均估计浓度 c 以及与样品真实浓度之间的误差,然后利用非同一时间测定的 110,220,440,880 mg/L 4 种浓度样品对浓度定量公式进行验证分析。图 12 为各样品平均估计浓度和真实浓度的对照柱状图。每一个估计浓度都是同一浓度下得到的 6 条谱线的平均估计浓度。

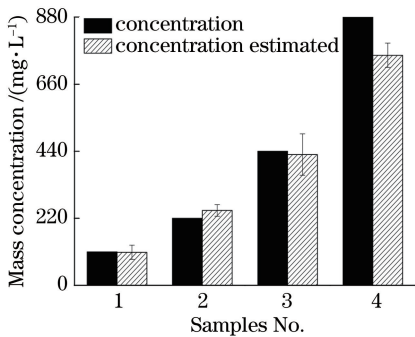


图 12 样品质量浓度对照柱状图

Fig. 12 Bar chart of sample mass concentration comparison

从图 12 中可以直观地看到实验用 LIBS 系统对 Ca 元素的定量分析能力。样品平均估计浓度与真实浓度基本一致,误差都在 15% 以下,最大误差

为 14.24%,最小误差仅为 1.56%。

图 13 为用该系统检测的青岛近海海水 250~750 nm 光谱图,从图中可以找到海水中主要金属元素 Na、Mg 和 Ca 的谱线。

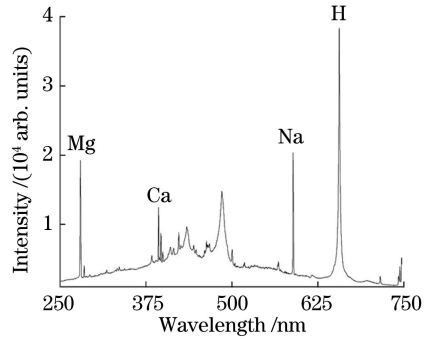


图 13 青岛近海海水的光谱图

Fig. 13 Spectrum of offshore seawater in Qingdao

3.5 Ca 元素连续在线检测分析

采用该 LIBS 系统对青岛近海海水进行在线检测实验,其中 Ca 元素^[29]质量浓度的平均值为 371.6 mg/L。图 14 是 Ca 元素的连续检测结果,其中每隔 30 s 加一次蒸馏水。为了更好地观测交替过程中的变化,激光频率改为 20 Hz。

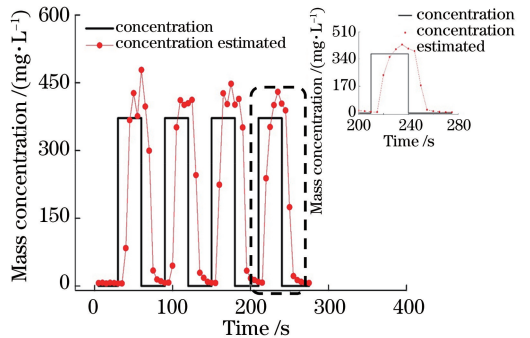


图 14 Ca 元素连续检测结果

Fig. 14 Continuous detection result of calcium element

从图 14 可以看出,当蒸馏水和海水交替时,信号落后于实际更替时间约一个点(5 s),通过测量可知真实落后时间为 7.5 s。信号先快速上升(下降),然后速度变缓,直到达到稳定,快速上升(下降)时间约 10 s。在准确度方面,最大误差为 11.80%,最小误差为 6.40%。

为了进一步验证系统的连续定量检测能力,选用蒸馏水以及质量浓度为 440, 55, 220, 880, 110 mg/L 的 6 种样品进行多浓度样品的连续定量检测实验。图 15 是多浓度样品连续检测 Ca 元素估计浓度与真实浓度的比较。为了获得更稳定的实验结果,激光脉冲改为 10 Hz。

图 15 中 Ca 元素的估计浓度与真实浓度基本一

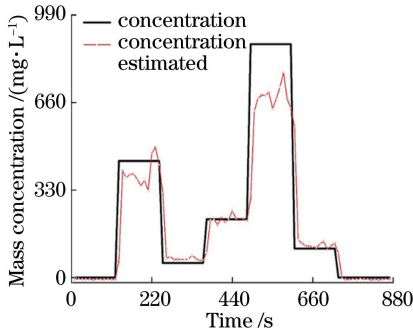


图 15 Ca 元素估计浓度与真实浓度比较

Fig. 15 Estimated and actual concentrations of calcium element
致,最小误差为 0.37%,最大误差出现在样品质量浓度为 55 mg/L 时,为 22.71%,这可能是受到 440 mg/L 高质量浓度样品残留的影响。

4 结 论

提出了一种针对水溶液样品中金属元素探测的微孔喷射辅助 LIBS 检测方法。通过设计加工的微孔喷射辅助装置实现了溶液样品中金属元素的连续在线检测。以 Ca 元素作为目标元素,进行系统的实验研究。利用玻尔兹曼绘图法和 Stark 展宽法得到等离子体温度和电子密度,了解了该方法等离子体的物理特性。在使用微型光纤光谱仪的前提下,Ca 元素的检测限能够达到 0.96 mg/L。在 140~2808 mg/L 质量浓度范围内,分析了质量浓度与谱线强度之间的关系,结果显示,在 0~1124 mg/L 范围内二者能够保持较好的线性关系。定量分析实验显示,最小误差仅为 0.37%。通过连续在线检测实验了解了连续检测时样品质量浓度随时间的变化,并利用所提方法连续检测了不同浓度的液体样品,验证了该方法在连续在线定量检测方面的能力。未来将针对该方法在海洋地质科学及水体环境现场在线检测方面的应用进一步展开研究。

参 考 文 献

[1] Chen X L, Dong F Z, Tao G Q, *et al.* Fast lithology identification by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2013, 40(12): 1215001.
陈兴龙,董凤忠,陶国强,等.激光诱导击穿光谱在地质录井岩性快速识别中的应用[J].中国激光,2013,40(12):1215001.

[2] Zhao Z H, Fang Q G. Present situation and development trend analysis of coal quality on-line detection technology[J]. Goal Quality Technology, 2017(4): 18-21.

赵忠辉,方全国.煤质在线检测技术现状及发展趋势分析[J].煤质技术,2017(4):18-21.

[3] Xin Y, Sun L X, Yang Z J, *et al.* In-situ analysis of solid steel samples with remote double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy system [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(7): 2255-2259.
辛勇,孙兰香,杨志家,等.基于一种远程双脉冲激光诱导击穿光谱系统原位分析钢样成分[J].光谱学与光谱分析,2016,36(7):2255-2259.

[4] Liu X Y, Wang Z Y, Hao L Q, *et al.* Application of laser induced breakdown spectroscopy technology in biomedicine field [J]. Laser Technology, 2008, 32(2): 134-136.
刘宪云,王振亚,郝立庆,等.激光诱导击穿光谱在生物医学中的应用[J].激光技术,2008,32(2):134-136.

[5] Wan X, Wang J Y, Ye J H, *et al.* Analysis of distribution and contents of heavy metal pollution in fish body with laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(1): 206-209.
万雄,王建宇,叶健华,等.激光诱导击穿光谱对污染鱼体内重金属元素分布与含量的分析[J].光谱学与光谱分析,2013,33(1):206-209.

[6] Pan S H, Lu J D, Chen K, *et al.* Study on extraction effective signal in liquid steel by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Applied Laser, 2010, 30(4): 329-332.
潘圣华,陆继东,陈凯,等.激光诱导击穿钢液等离子体有效信号提取研究[J].应用激光,2010,30(4):329-332.

[7] de Giacomo A, Dell'Aglio M, de Pascale O, *et al.* From single pulse to double pulse ns-laser induced breakdown spectroscopy under water: elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2007, 62(8): 721-738.

[8] Rai V N, Rai A K, Yueh F Y, *et al.* Optical emission from laser-induced breakdown plasma of solid and liquid samples in the presence of a magnetic field[J]. Applied Optics, 2003, 42(12): 2085-2093.

[9] Rai V N, Yueh F Y, Singh J P. Study of laser-induced breakdown emission from liquid under double-pulse excitation[J]. Applied Optics, 2003, 42(12): 2094-2101.

[10] Kurihara M, Ikeda K, Izawa Y, *et al.* Optimal boiler control through real-time monitoring of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Applied Optics, 2003, 42(30): 6159-6165.

- [11] Yao S, Xu J, Zhao J, *et al.* Characterization of fly ash laser-induced plasma for improving the on-line measurement of unburned carbon in gas-solid flow [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(5): 4681-4686.
- [12] Liu L M, Lin Z X, Zhang W Y, *et al.* Detection of heavy metal elements in atmosphere by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2012, 29(4): 2384-2387. 刘林美, 林兆祥, 张文艳, 等. 利用激光击穿光谱检测大气中的重金属成分[J]. *光谱实验室*, 2012, 29(4): 2384-2387.
- [13] Thornton B, Sakka T, Takahashi T, *et al.* Spectroscopic measurements of solids immersed in water at high pressure using a long-duration nanosecond laser pulse[J]. *Applied Physics Express*, 2013, 6(8): 133-142.
- [14] Lazic V, Colao F, Fantoni R, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy in water: improvement of the detection threshold by signal processing [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2005, 60(7): 1002-1013.
- [15] Thornton B, Takahashi T, Sato T, *et al.* Development of a deep-sea laser-induced breakdown spectrometer for *in situ* multi-element chemical analysis[J]. *Deep Sea Research Part I*, 2015, 95:20-36.
- [16] Xue B Y, Tian Y, Song J J, *et al.* Study on the spatial distribution of laser induced plasma emission underwater with different laser energies [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(4): 1186-1190. 薛博洋, 田野, 宋矫健, 等. 不同能量水下激光诱导等离子体的轴向辐射分布特性研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(4): 1186-1190.
- [17] Tian Y, Xue B Y, Song J J, *et al.* Stabilization of laser-induced plasma in bulk water using large focusing angle[J]. *Applied Physics Letters*, 2016, 109(6): 515-517.
- [18] Zhong S L, Zheng R E, Lu Y, *et al.* Ultrasonic nebulizer assisted LIBS: a promising metal elements detection method for aqueous sample analysis [J]. *Plasma Science and Technology*, 2015, 17(11): 979-984.
- [19] Zhang Y W, Gao X, Zhang Y, *et al.* Investigation of Cu concentration in the CuSO_4 solution by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(8): 2308-2311. 张亚维, 高勋, 张原, 等. CuSO_4 溶液中 Cu 元素浓度的激光诱导击穿光谱测量研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(8): 2308-2311.
- [20] Miziolek A W, Palleschi V, Schechter I. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): fundamentals and applications[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2006, 27(4):257-290.
- [21] Griem H R, Barr W L. Spectral line broadening by plasmas[J]. *IEEE Transactions on Plasma Science*, 2007, 3(4):227-227.
- [22] Lu T X, Lu Y Q. The principle and application of laser spectroscopy[M]. Hefei: University of Science and Technology of China Press. 陆同兴, 路铁群. 激光光谱技术原理及应用[M]. 合肥: 中国科学技术大学出版社, 2006.
- [23] Feng D M. Definition of detection limit in atomic absorption spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 1975, 3(5): 389-390 丰达明. 关于原子吸收光谱分析中检出限的定义 [J]. *分析化学*, 1975, 3(5): 389-390.
- [24] Zhu G Z, Guo L B, Hao Z Q, *et al.* Detection of metal element in water using laser-induced breakdown spectroscopy assisted by nebulizer[J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(2): 024212. 朱光正, 郭连波, 郝中骥, 等. 气雾化辅助激光诱导击穿光谱检测水中的痕量金属元素[J]. *物理学报*, 2015, 64(2): 024212.
- [25] Fichet P, Mauchien P, Wagner J F, *et al.* Quantitative elemental determination in water and oil by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2001, 429(2): 269-278.
- [26] Samek O, Beddows D C S, Kaiser J, *et al.* Application of laser-induced breakdown spectroscopy to *in situ* analysis of liquid samples [J]. *Optical Engineering*, 2000, 39(8): 2248-2262.
- [27] Pearman W, Scaffidi J, Angel S M. Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in bulk aqueous solution with an orthogonal beam geometry [J]. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6085-6093.
- [28] Qian Z P. The basic formula of quantitative analysis of spectra [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 1982, 2(1/2): 72-73. 钱振彭. 关于光谱定量分析的基本公式[J]. *光谱学与光谱分析*, 1982, 2(1/2): 72-73.
- [29] Hao Z Z, Huang Y J, Dong C Q, *et al.* Characteristics of carbonate system in the coastal sea off Qingdao in late winter [J]. *Transactions of Oceanology and Limnology*, 2016(4): 29-37. 郝珍珍, 黄延吉, 董春肖, 等. 青岛近海冬末春初海水碳酸盐体系的特征[J]. *海洋湖沼通报*, 2016(4): 29-37.