

集成微区成像的激光诱导击穿光谱系统的 光谱信号稳定性分析

王华东^{1,2}, 付洪波¹, 贾军伟^{1,2}, 周琪琪^{1,2}, 倪志波¹, 董凤忠^{1,2*}

¹中国科学院安徽光学精密机械研究所光子器件与材料安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230031;

²中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

摘要 搭建了一套集成微区成像的激光诱导击穿光谱系统,运用描述性统计分析方法分析了激光器的能量稳定性、光谱仪的噪声水平,重点分析、对比了气体样品和固体样品激光诱导击穿光谱信号的稳定性特征。结果表明:空气样品激光诱导击穿光谱信号具有明显的随机波动特性和正态分布特征,铝合金样品激光诱导击穿光谱信号具有明显的位置敏感特性和非随机波动特性;与空气样品相比,铝合金样品激光诱导击穿光谱信号的不稳定性主要源于光与物质相互作用区域的变化;对具有正态分布特征的激光诱导击穿光谱信号,可通过多脉冲平均来有效提高其稳定性。

关键词 光谱学; 光谱信号的稳定性; 多脉冲平均; 激光诱导击穿光谱; 精密度; 正态分布

中图分类号 O433.5⁺4; O531

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0311002

Spectral Signal Stability of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy System Integrated with Micro-Imager

Wang Huadong^{1,2}, Fu Hongbo¹, Jia Junwei^{1,2}, Zhou Qiqi^{1,2}, Ni Zhibo¹, Dong Fengzhong^{1,2*}

¹Anhui Provincial Key Laboratory of Photonics Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China;

²University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

Abstract A laser-induced breakdown spectroscopy system integrated with a micro-imager is developed. The energy stability of laser and background noise level of spectrometer are analyzed with the descriptive statistical method. The stability features of laser-induced breakdown spectroscopy signals in gas and solid samples are emphatically analyzed and compared. The results show that the laser-induced breakdown spectroscopy signals of air have the characteristics of random fluctuation and normal distribution. The laser-induced breakdown spectroscopy signals of aluminum alloy have the characteristics of position sensitivity and non-random fluctuation. Compared with that of the air sample, the instability of laser-induced breakdown spectroscopy signal of the aluminum alloy sample is mainly due to the change of the light-matter interaction region. The stability can be effectively improved by multi-pulse averaging for the laser-induced breakdown spectroscopy signals with normal distribution characteristics.

Key words spectroscopy; stability of spectral signal; multi-pulse averaging; laser-induced breakdown spectroscopy; precision; normal distribution

OCIS codes 120.4820; 140.3440; 300.6365

1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)是通过将短脉冲激光聚焦于样品表面形成等离子体,而后分析等离子

体发射光谱来实现元素成分分析的,具有非接触、实时性以及微损耗的优点,受到了众多研究者的青睐,被广泛用于深空探测^[1-2]、深海探测^[3-4]、资源环境^[5-6]、生产制造^[7-9]等领域。

收稿日期: 2018-09-19; 修回日期: 2018-11-20; 录用日期: 2018-12-04

基金项目: 国家自然科学基金(61505223)

* E-mail: fzdong@aiofm.ac.cn

作为一种分析技术,LIBS技术的关键指标在于分析结果的精密度和准确度。精密度通常是指同一样品测量结果的一致性,准确度则是指测量值与真实值的差异。测量结果的精密度主要依赖于测量信号的稳定性。LIBS信号的稳定性是影响LIBS技术应用的关键,受到了众多研究者的关注。文献[10-13]报道了影响LIBS分析的因素,如激光器能量、积分延迟、积分时间、透镜到样品的距离、光路系统结构等。文献[14-18]提出了提高LIBS信号稳定性的方法,包括优化光路结构、增加空间约束、原子与离子谱线相结合等方法。值得指出的是,多数文献在对LIBS光谱信号进行稳定性评价时均采用相对标准差(RSD),但仅通过这一个参数往往会忽略LIBS光谱信号的变化规律和分布特征。

针对LIBS用于元素分析的需要,本课题组搭建了一套集成微区成像的LIBS分析系统,该系统在获取表面微区图像的同时,可以实现非接触的元素测量分析。在完成系统搭建的同时,针对LIBS光谱信号的稳定性进行分析,重点考虑光与物质相

互作用界面的特点,分别选用气体样品和固体样品进行对比实验,并采用统计分析的方法综合分析LIBS光谱信号的变化规律和分布特征,以研究LIBS光谱信号的稳定性。

2 实 验

2.1 实验系统设计

实验装置示意图如图1所示,包括计算机、电控单元和光学单元。其中:计算机主要实现硬件设备的控制和数据的采集分析;电控单元接收并执行相应的计算机指令,以实现激光器控制、光谱仪控制、发光二极管(LED)控制、三位移动平台控制,以及各组件的协同工作;光学单元主要由激光器(Dawa-100型,1064 nm)、多通道光谱仪(荷兰Avantes公司)、LED环形光源、互补金属氧化物半导体(CMOS)探测器、三维移动平台,以及相关的透镜组构成。激光器和光谱仪构成LIBS分析模块,LED环形光源和CMOS探测器构成成像模块,三维移动平台的主要作用是调整样品位置。

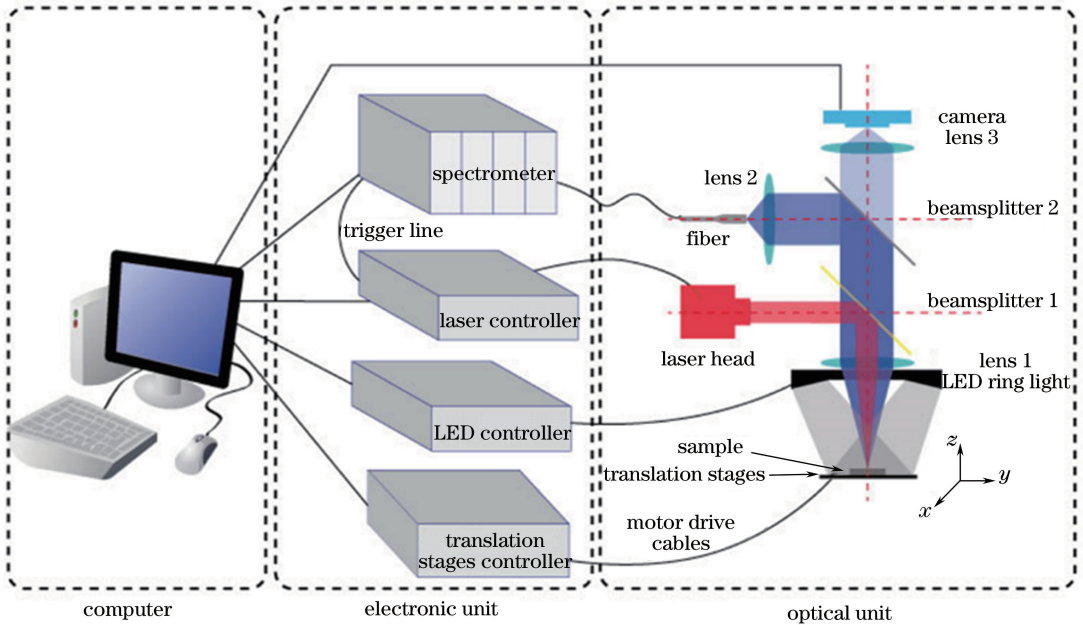


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of experimental setup

光学单元采用同轴光路结构,以便于实现LIBS模块和成像模块的集成。在LIBS模块中,激光器发出的光经光束分离器1反射后,再经透镜1(焦距 $f=100\text{ mm}$)聚焦至样品表面,实现样品激发,产生激光诱导等离子体;等离子体发出的光同样经透镜1收集,透过光束分离器1,经光束分离器2后反射至透镜2($f=50\text{ mm}$),然后耦合进入光纤,最终进

入光谱仪,实现LIBS光谱的采集。在成像模块中,LED环形光源用于实现样品的照明,漫反射光经透镜1和透镜3($f=16\text{ mm}$)成像至CMOS探测器光敏面,实现样品表面图像的获取。

2.2 实验样品与数据采集处理

2.2.1 实验样品

为了研究LIBS信号的稳定性,选用相对均匀的

样品为实验对象来分析 LIBS 信号。对于均匀的固体样品, LIBS 分析过程中会剥蚀一定量的样品, 导致相邻两次脉冲与样品相互作用的区域存在差异。这种差异对 LIBS 信号影响的大小需要通过实验进行分析。对于气体样品, 其流动性特点使得在激光频率较低的情况下, 不同脉冲激光与物质相互作用的区域差异较小, 更适合用于评价系统的稳定性。

分别采用气体样品和固体样品来分析 LIBS 信号的稳定性。当采用气体样品时, LIBS 信号的稳定性能够反映 LIBS 系统自身的稳定性; 当采用固体样品时, 主要分析光与物质相互作用区域变化导致的 LIBS 信号波动, 同时分析样品位置对信号稳定性的影响, 从而提高 LIBS 用于固体分析的信号稳定性提供实验依据。考虑到样品获取的方便性, 直接以空气作为气体样品来评价系统的稳定性, 以铝合金(2A12)作为固体样品来分析激光与固体样品相互作用过程中 LIBS 信号的稳定性。

2.2.2 数据采集处理

考虑到激光器电压调节范围和步长的影响, 将激光能量设定在 35 mJ 左右, 脉冲频率设定为 2 Hz。光谱采集的积分延迟为 0.40 μ s, 积分时间为 1.05 ms。对于气体样品, 连续采集 1000 幅光谱数据, 并作为一组; 对于固体样品, 每个分析点采集 1000 幅光谱, 并作为一组。为了研究 LIBS 光谱信号的变化规律, 光谱采集过程不进行累积, 每个激光脉冲对应一幅光谱, 每幅光谱包含 4 个通道的光谱数据。图 2 所示为铝合金样品 1 个通道的光谱数据, 对应波长的峰值强度通过三次样条插值方法计算得到。LIBS 信号稳定性的评价主要通过对每组 1000 幅光谱特定元素对应波长的峰值强度进行统

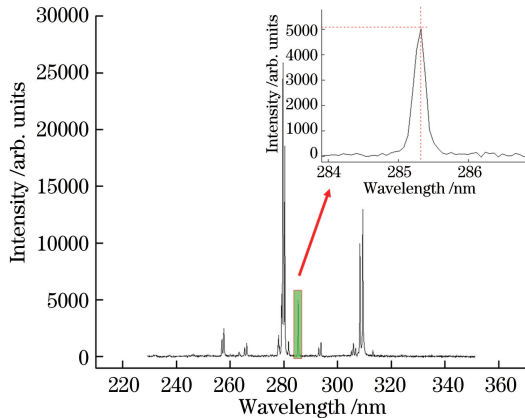


图 2 利用三次样条插值法计算得到的峰值强度
Fig. 2 Peak intensity calculated with cubic spline interpolation

计分析来实现。

3 结果与讨论

3.1 激光器能量稳定性

进行 LIBS 实验之前, 需要首先对激光器的能量进行测量评估。测量结果如图 3 所示, 图 3(a) 所示为连续 1000 个激光脉冲能量的时序图, 图 3(b) 所示为脉冲能量的统计直方图。由图 3 可知, 尽管激光器能量存在少数异常值, 但整体比较稳定, 近似服从正态分布。

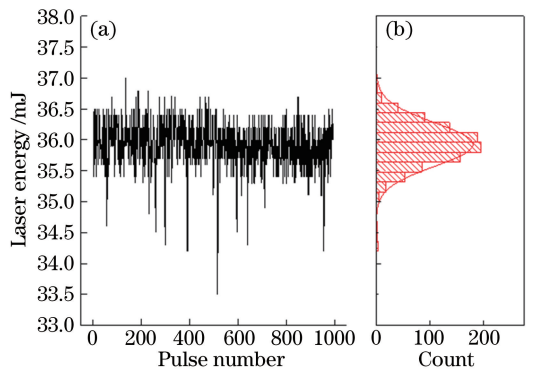


图 3 激光器能量的(a)折线图和(b)统计直方图
Fig. 3 (a) Line graph and (b) histogram plot of laser energy

对 1000 个激光脉冲进行描述性统计分析, 包括 1000 个激光脉冲能量的平均值、标准差 SD、相对标准差 RSD、最小值、下四分位数 Q_1 、中值 x_{median} 、上四分位数 Q_3 、最大值、四分位距 $Q_3 - Q_1$, 以及四分位距与中值的比值 $(Q_3 - Q_1) / x_{median}$, 结果如表 1 所示。尽管图 3 所示的激光器能量图中出现了少量异常值, 但由表 1 可知, SD、四分位距、RSD, 以及四分位距与中值比值均较小, 说明激光器能量具有较好的稳定性。激光器能量的折线图、统计直方图以及描述性统计分析结果能够更真实、直观地反映激光器能量的稳定性。

3.2 光谱背景噪声水平

在进行 LIBS 分析之前, 首先分析光谱仪的暗背景水平。选取没有发射谱线的 725.00 nm 位置对应的谱线强度用于评价光谱仪的暗背景水平, 结果如图 4 所示, 可知: 光谱仪暗背景水平相对稳定, 近似服从正态分布。值得指出的是, 结果中之所以存在负值是因为光谱仪内部探测器存在的始终不曝光的像素被用于评价光谱仪内部的热噪声、暗电流等因素水平, 而实际获得的光谱数据则扣除了不曝光像素的值。

表 1 激光器能量的描述性统计结果

Table 1 Descriptive statistical results of laser energy

Mean / mJ	SD / mJ	RSD / %	Minimum / mJ	Q_1 / mJ	x_{median} / mJ	Q_3 / mJ	Maximum / mJ	$(Q_3 - Q_1)$ / mJ	$[(Q_3 - Q_1) / x_{median}] /$ %
35.93	0.35	0.98	33.50	35.70	35.90	36.20	37.00	0.50	1.39

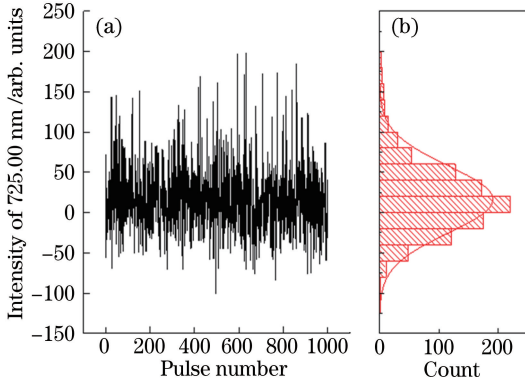


图 4 光谱仪暗背景信号的(a)折线图和(b)统计直方图

Fig. 4 (a) Line graph and (b) histogram plot of background signal of spectrometer

光谱仪背景信号的描述性统计结果如表2所示。

表 2 光谱仪背景信号的描述性统计结果

Table 2 Descriptive statistical results of background signal of spectrometer

Mean / mJ	SD / mJ	RSD / %	Minimum / mJ	Q_1 / mJ	x_{median} / mJ	Q_3 / mJ	Maximum / mJ	$(Q_3 - Q_1)$ / mJ	$[(Q_3 - Q_1) / x_{median}] /$ %
16.29	41.70	256.03	-100.92	-11.39	12.75	39.90	198.64	51.30	402.26

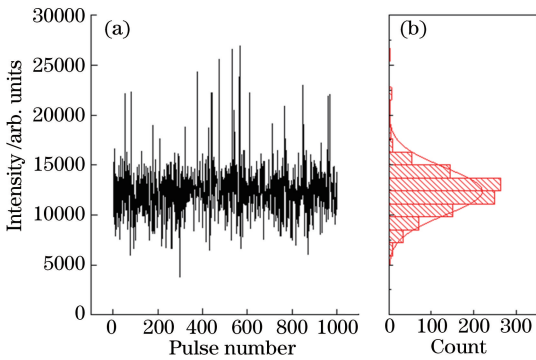


图 5 H 原子 656.30 nm 谱线强度的(a)折线图和(b)统计直方图

Fig. 5 (a) Line graph and (b) histogram plot of intensity of H atomic 656.30 nm spectral line

表 3 所示为 H 原子谱线强度的描述性统计结果。由表 3 可知,SD 为 2361.78,RSD 为 19.10%,四分位距为 2536.62,四分位距与中值的比值也达到

表 3 H 原子 656.30 nm 谱线强度的描述性统计结果

Table 3 Descriptive statistical results of intensity of H atomic 656.30 nm spectral line

Mean / mJ	SD / mJ	RSD / %	Minimum / mJ	Q_1 / mJ	x_{median} / mJ	Q_3 / mJ	Maximum / mJ	$(Q_3 - Q_1)$ / mJ	$[(Q_3 - Q_1) / x_{median}] /$ %
12364.51	2361.78	19.10	3809.40	11039.74	12355.06	13576.36	26945.38	2536.62	20.53

暗背景的均值相对于光谱仪满量程计数 65535 而言已经非常接近 0,SD 也较小。而此时计算的 RSD 较大,主要原因是均值接近 0,四分位距与中值的比值存在类似情况。暗背景下的噪声水平反映了光谱仪的稳定情况,SD 及四分位距约为 50,约为满量程计数 65535 的 0.08%,说明光谱仪的暗背景噪声较低。

3.3 气体样品 LIBS 信号的稳定性

3.3.1 LIBS 信号稳定性分析

以空气为对象,采集 1000 个脉冲的 LIBS 光谱数据,并提取 H 原子的 656.30 nm 谱线强度进行统计分析。图 5 所示为 1000 个脉冲时的 H 原子发射谱线强度的折线图和统计直方图。由图 5(a)可知,谱线强度随脉冲序列随机波动。由图 5(b)可知,谱线强度具有近似正态分布的特征。

了 20.53%,说明原始信号的波动范围较大。鉴于激光器和光谱仪的稳定性情况,可以确定空气样品的 LIBS 波动主要是由激光诱导等离子体自身的不稳定造成的。

3.3.2 LIBS 信号稳定性的提高

根据中心极限定理可知,大量相互独立的随机变量的均值经适当标准化后依分布收敛于正态分布,且随着平均变量数量增加,其均值的方差逐渐缩小。空气样品中 H 原子的发射谱线强度具有随机波动的特征,相互之间没有明显的相关性。因此,对上述 1000 个脉冲对应的谱线强度进行不同数量的平均,并计算平均后前 10 组的 RSD,结果如图 6 所示(横轴为平均脉冲数,纵轴为对应脉冲数下 10 组数据的 RSD)。由图 6 可知,RSD 随着平均脉冲数的增加而逐渐减小,当脉冲数达到 50 时,RSD 的减小不明显。

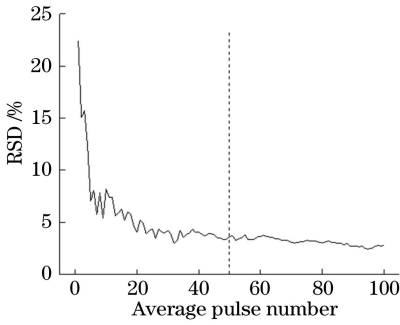


图 6 RSD 与平均脉冲数之间的关系

Fig. 6 Relationship between RSD and average pulse number

将 1000 组数据按次序分为 20 个序列(每个序列有 50 组数据),计算每个序列的均值及 SD,结果如图 7 所示。由图 7 可知,50 个脉冲的均值波动较小,均值的 RSD 为 2.88%,多脉冲平均有效地提高了信号的稳定性。两种情况下的 RSD 均反映了 LIBS 信号的稳定性特征,原始信号的稳定性主要取决于实验系统、样品特征以及激光诱导等离子体的机理,处理后光谱信号稳定性的提高说明了处理方法的有效性。

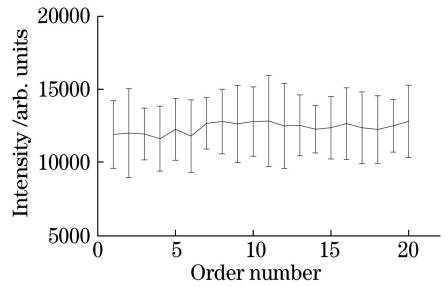


图 7 50 个脉冲平均后谱线强度与测量顺序的关系

Fig. 7 Relationship between average spectral intensity of 50 pulses and order number

3.4 固体样品 LIBS 信号的稳定性

3.4.1 LIBS 信号的稳定性分析

与气体样品不同,固体样品表面与激光束的焦点存在一个接触截面,样品相对分析物镜的位置导致光与物质相互作用区域会发生变化。图 8 所示为不同样品位置时光与物质相互作用区域的变化。由图 8 可知,样品位置不仅会导致激光能量密度出现差异,还会影响烧蚀的样品量,最终影响 LIBS 信号的稳定性。

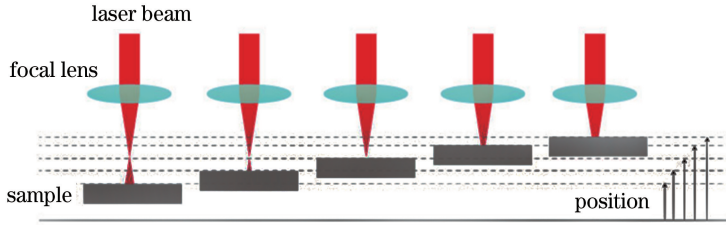


图 8 不同样品位置时激光与物质相互作用的示意图

Fig. 8 Diagram of laser-matter interaction at different positions

对于同一样品位置,样品表面在激光脉冲作用下形成烧蚀坑,烧蚀坑形态随激光脉冲的作用而不断变化。图 9 所示为不同脉冲激光在与样品相互作用时的相互作用区域的变化。由图 9 可知,烧蚀坑引起的相互作用区域的变化同样会导致激光能量密度的变化,进而影响 LIBS 信号的稳定性。

为了分析图 8、图 9 所示的相互作用区域变化对固体样品 LIBS 信号稳定性的影响,以铝合金样品(2A12)为研究对象,分析不同样品位置时 Mg 原子的 285.21 nm 峰值强度随脉冲数的变化,不同样品位置时谱线强度随脉冲序列的变化如图 10(a)所示,不同样品位置时 1000 个激光脉冲作用下谱线强度的分布特征如图 10(b)所示。需要说明的是:当样品位置为 7 mm 时,焦点与样品表面近乎重合;当样品位置小于 7 mm 时,样品表面位于焦点以下;当样品位置大于 7 mm 时,样品表面位于焦点以上。

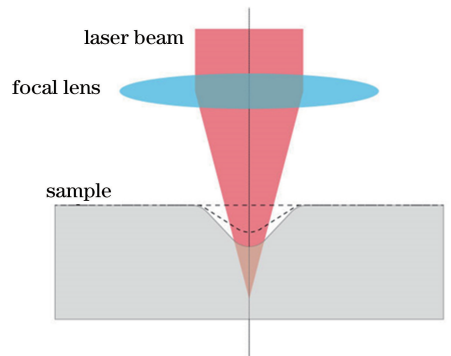


图 9 不同脉冲作用下激光与物质相互作用的示意图

Fig. 9 Diagram of laser-matter interaction under different pulses

由图 10(a)可知,无论样品位于什么位置,初始个数的激光脉冲作用于样品时,元素发射谱线强度均会出现明显的降低。其原因可根据激光与物质相互作用界面的特点进行解释。初始脉冲与样品相互作用

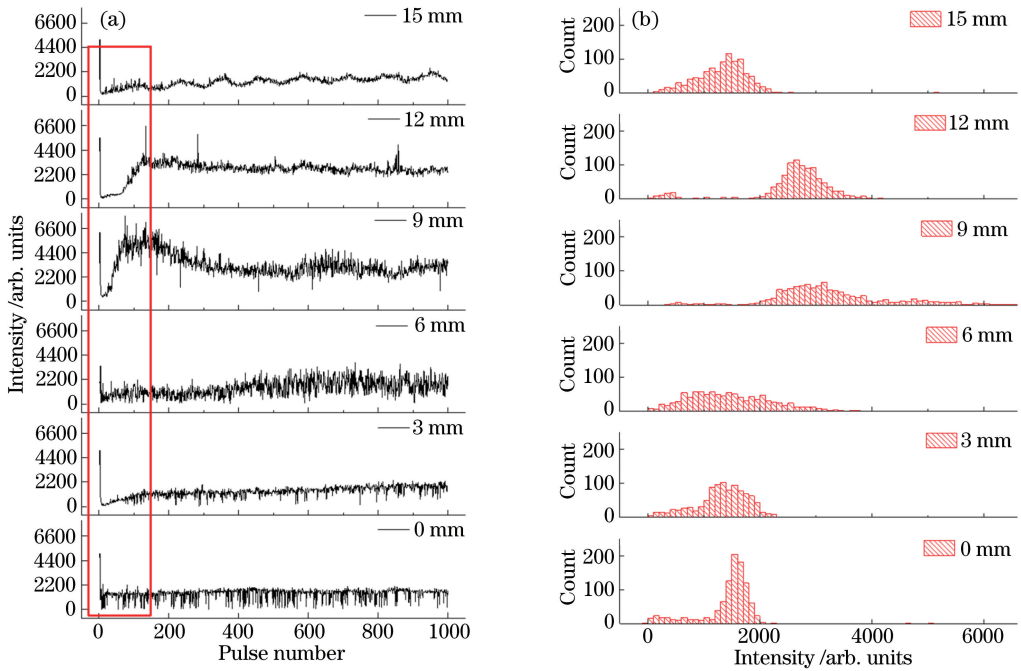


图 10 不同样品位置时 Mg 原子谱线强度的(a)折线图与(b)统计直方图

Fig. 10 (a) Line graph and (b) histogram plot of intensity of Mg atomic spectral line at different sample positions

时,烧蚀坑形态变化剧烈,激光脉冲与样品相互作用界面的差异较大,这会影响激光与物质相互作用时的能量密度,进而导致 LIBS 信号变化较大。

图 10(b)对应的统计分析结果如表 4 所示。当样品位于焦点下方(位置为 0,3,6 mm)时,由于空气先于样品被激光激发,激光能量衰减,因此获得的谱线强度较弱,均值和中值均较小;当样品位于焦点上方过高(位置为 15 mm)时,光与物质相互作用的面积较大,能量密度下降,谱线强度较弱,均值和中值同样较小。另外,当样品位于焦点附近(位置为 6,9 mm)时,由于焦点与样品相互作用

用的区域较小,随着烧蚀的进行,相互作用区域变化剧烈,因此所得到的谱线强度变化也较为剧烈,对应的四分位距($Q_3 - Q_1$)较大。分析 1000 个脉冲作用后样品表面的烧蚀坑图像(图 11)不难发现,6 mm 和 9 mm 对应位置的样品表面有一个明显的深坑,且与周围区域的差异较大。当样品位于位置 12 mm 时,初始近 200 个脉冲作用下的谱线强度有明显的下降和上升趋势,但随后表现为较明显的随机波动特性,其统计直方图中存在明显的峰值位置,峰值宽度相对较小,且峰值位置对应的强度较大。

表 4 Mg 原子谱线强度的描述性统计结果(285.21 nm 峰值强度)

Table 4 Descriptive statistical results of intensity of Mg atomic spectral line (peak value of 285.21 nm)

Position / mm	Mean / mJ	SD / mJ	RSD / %	Minimum / mJ	Q_1 / mJ	x_{median} / mJ	Q_3 / mJ	Maximum / mJ	$(Q_3 - Q_1)$ / mJ	$[(Q_3 - Q_1) / x_{median}] / \%$
0	1415.59	479.44	33.87	-34.67	1365.74	1552.09	1675.09	5017.22	309.35	19.93
3	1331.95	481.66	36.16	54.34	1109.88	1363.75	1643.57	5090.21	533.68	39.13
6	1448.89	718.00	49.56	27.67	893.71	1369.40	1961.92	3727.54	1068.21	78.01
9	3269.76	1063.20	32.52	379.67	2648.80	3084.50	3706.89	7711.09	1058.09	34.30
12	2612.83	759.52	29.07	70.32	2481.32	2707.84	2969.00	6582.26	487.68	18.01
15	1317.60	446.43	33.88	137.67	1044.41	1376.72	1630.25	5154.88	585.84	42.55

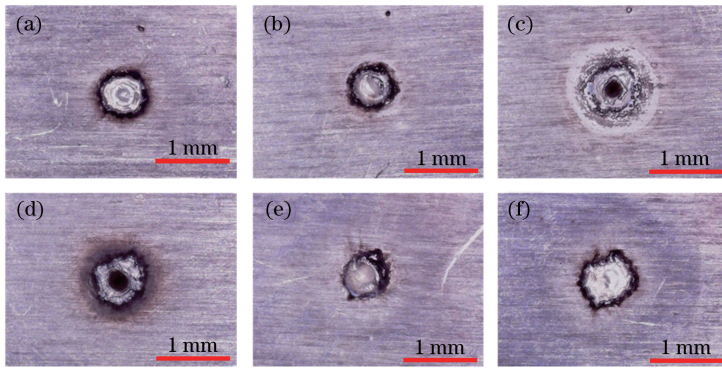


图 11 不同样品位置下,1000 个脉冲作用后的样品表面激光烧蚀坑图像。

(a) 0 mm; (b) 3 mm; (c) 6 mm; (d) 9 mm; (e) 12 mm; (f) 15 mm

Fig. 11 Surface images of laser ablation crater after 1000 pulses at different sample positions.

(a) 0 mm; (b) 3 mm; (c) 6 mm; (d) 9 mm; (e) 12 mm; (f) 15 mm

综合以上分析可知,激光与固体样品的作用有别于激光与气体样品的作用,前者具有明显的位置敏感特性和谱线强度随脉冲波动的非随机特性,这主要是由激光与固体样品相互作用区域不同导致的。位置敏感特性主要是指样品位置与聚焦物镜相对位置的变化对谱线强度的影响。如图 8 所示,相对位置的不同直接导致光与物质相互作用区域具有一定差异,进而影响激光的能量密度,最终导致谱线强度波动较大。谱线强度随脉冲波动的非随机特性主要是指在激光与样品作用的前期,谱线强度有明显的下降和上升趋势。如图 9 所示,随着脉冲数量增加,烧蚀坑形态不断变化,光与物质相互作用区域不断变化,这会直接影响激光的能量密度,最终导致谱线强度发生波动。

3.4.2 LIBS 信号稳定性的提高

综合图 10、图 11 和表 4 的实验结果,选定位置 12 mm 进行多次实验,以分析激光与固体样品相互作用的规律。对 1000 个脉冲中的前 200 个脉冲和后 800 个脉冲分别进行统计计数,2 个采样点各 1000 组数据的边缘直方图如图 12 所示。对于前 200 个脉冲,2 个采样点数据具有明显的相关特性,且分布较分散,说明了 LIBS 信号随脉冲序列变化

趋势的重复性以及非随机波动特点;对于后 800 个脉冲,2 个采样点均具有明显的正态分布特征,且没有明显的相关性,说明了它们各自的随机波动特征。

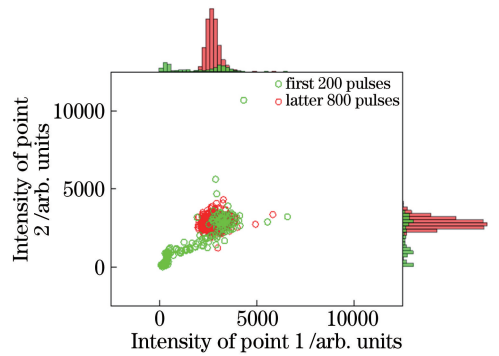


图 12 位置 12 mm 处 2 次重复实验中谱线强度的边缘直方图

Fig. 12 Marginal histogram of spectral intensity of two repeated experiments at position of 12 mm

与气体处理方法相似,同样将 1000 个脉冲进行分割,50 个脉冲为一组,共 20 组。分别计算各组的均值和 SD,结果如图 13 所示。对于 2 个样品点,前 4 组均值的均值相对较小,且均值的 RSD 大于 50%,波动较大;特别是前 3 组,它们各自的 SD 也较大。对于后 16 组,2 个采样点的均值都趋于平

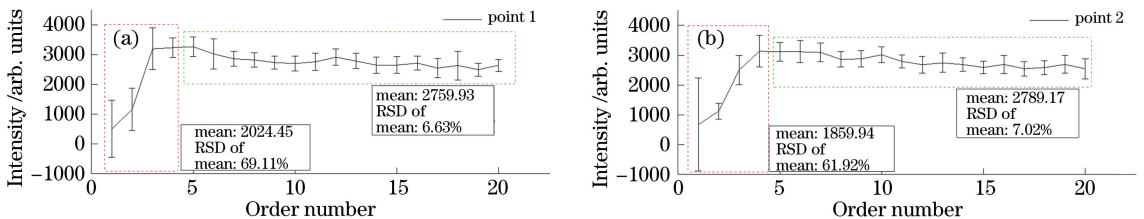


图 13 50 个脉冲平均后,谱线强度与测量顺序间的关系。(a) 采样点 1; (b) 采样点 2

Fig. 13 Relationship between average spectral intensity of 50 pulses and order number.

(a) Sampling point 1; (b) sampling point 2

缓,RSD分别为7.02%、6.63%。值得指出的是此时后16组的均值分别为2789.17和2759.93,等同于2个采样点后800个脉冲的均值,其差异仅为0.53%,反映了不同采样点之间良好的重复性。

以上分析表明,铝合金样品的LIBS信号并不像空气样品的LIBS信号那样随机波动,推测这主要是由烧蚀坑的形成使得激光与物质相互作用的区域不断变化造成的。对于特定的位置(本实验中样品位置为12 mm),当光与物质作用达到一定的脉冲数后(本实验中约200个脉冲),谱线强度具有随机波动的特征,且具有明显的统计规律,更适合用于进一步的定量分析,推测这主要是由烧蚀坑的形成促使样品与烧蚀形成的气溶胶之间达到平衡,烧蚀坑形态变化不明显造成的。

4 结 论

根据激光器能量稳定性、光谱仪背景噪声水平和LIBS信号稳定性特征可以推断出:空气样品LIBS信号的不稳定特征主要是由激光诱导等离子体自身的不稳定性导致的,且具有明显的统计规律;铝合金样品LIBS信号的波动不仅来源于等离子体本身的不稳定,还有很大一部分源于相互作用区域变化导致的激光能量密度的变化,具有明显的位置敏感特性和谱线强度随脉冲波动的非随机特性。根据空气样品LIBS信号的统计规律以及铝合金样品特定位置特定脉冲对应LIBS信号的统计规律,可以通过多脉冲平均的方法来有效提高信号的稳定性,从而提高LIBS定量分析精度提供有力的保证。对于非随机波动的信号,直接平均会掩盖LIBS信号的变化规律,不能真实地反映相互作用过程。

参 考 文 献

- [1] Wiens R C, Maurice S, Barraclough B, *et al.* The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) rover: body unit and combined system tests[J]. *Space Science Reviews*, 2012, 170(1/2/3/4): 167-227.
- [2] Maurice S, Wiens R C, Saccoccio M, *et al.* The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) rover: science objectives and mast unit description[J]. *Space Science Reviews*, 2012, 170(1/2/3/4): 95-166.
- [3] 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 I*, 2015, 95: 20-36.
- [4] Guo J 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.
- [5] Gu Y H, Zhao N J, Ma M J, *et al.* Rapid measurement of particle ratio in soil by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42(11): 1115002.
谷艳红, 赵南京, 马明俊, 等. 基于元素粒子比的土壤重金属元素快速分析方法研究[J]. *中国激光*, 2015, 42(11): 1115002.
- [6] Li C, Feng C L, Oderji H Y, *et al.* Review of LIBS application in nuclear fusion technology[J]. *Frontiers of Physics*, 2016, 11(6): 114214.
- [7] Sturm V, Fleige R, de Kanter M, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for 24/7 automatic liquid slag analysis at a steel works[J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(19): 9687-9692.
- [8] Pan C Y, Du X W, An N, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy system for elements analysis in high-temperature and vacuum environment[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(12): 3388-3391.
潘从元, 杜学维, 安宁, 等. 真空环境熔融金属成分检测的激光诱导击穿光谱系统[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(12): 3388-3391.
- [9] Li Y F, Zhang L, Gong Y, *et al.* Development of a laser on-line cement raw material analysis equipment[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(5): 1494-1499.
李郁芳, 张雷, 弓瑶, 等. 水泥生料品质激光在线检测设备研制[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(5): 1494-1499.
- [10] 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): 061104.
- [11] Wang J G, Chen X L, Fu H B, *et al.* Influence of the lens-to-sample distance on laser-induced plasma[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(9): 0930006.
王静鸽, 陈兴龙, 付洪波, 等. 透镜到样品的距离对激光诱导等离子体的影响[J]. *光学学报*, 2014, 34(9): 0930006.
- [12] Pan S H, Lu J D, Yao S C, *et al.* Impact of metallurgical structure on laser induced steel plasma[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2010, 37(8): 2126-2130.
潘圣华, 陆继东, 姚顺春, 等. 金相组织对激光诱导钢铁等离子体的影响[J]. *中国激光*, 2010, 37(8): 2126-2130.

- [13] Wang Q, Chen X L, Wang J G, *et al.* Research on factors affecting the stability of laser-induced plasmas [J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(6): 0630002.
王琦, 陈兴龙, 王静鸽, 等. 影响激光诱导等离子体稳定性的因素研究 [J]. *光学学报*, 2014, 34(6): 0630002.
- [14] Zhang L, Yin W B, Dong L, *et al.* Stability enhanced online powdery cement raw materials quality monitoring using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *IEEE Photonics Journal*, 2017, 9(5): 1-10.
- [15] Guo L B, Hao Z Q, Shen M, *et al.* Accuracy improvement of quantitative analysis by spatial confinement in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2013, 21(15): 18188-18195.
- [16] Su X J, Zhou W D, Qian H G. Optimization of cavity size for spatial confined laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2014, 22(23): 28437-28442.
- [17] Yin H L, Hou Z Y, Yuan T B, *et al.* Application of spatial confinement for gas analysis using laser-induced breakdown spectroscopy to improve signal stability [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(4): 922-928.
- [18] Hou Z Y, Wang Z, Lui S L, *et al.* Improving data stability and prediction accuracy in laser-induced breakdown spectroscopy by utilizing a combined atomic and ionic line algorithm [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(1): 107-113.