

手持式激光诱导击穿光谱仪对铝合金中镁钛元素的定量分析

李婧御¹, 陈宽², 陈国飞², 李扬彦¹, 曾爱军², 辛煜^{1*}

¹南京理工大学电子工程与光电技术学院, 江苏 南京 210094;

²南京先进激光技术研究院, 江苏 南京 210038

摘要 在常温常压下, 采用手持式激光诱导击穿光谱仪(LIBS)对铝合金中的镁、钛元素进行定量分析, 以验证其稳定性及可靠性。手持式 LIBS 内置 1064 nm Nd:YAG 脉冲激光器, 光路为反射式同轴结构。实验中采用 AvaSpec-Mini 2048 光谱仪, 测量波长范围为 240~420 nm。选取镁元素在 285.17、383.83 nm 处的特征谱线, 钛元素在 323.45、334.94 nm 处的特征谱线, 结合偏最小二乘法建立定标曲线模型。同种元素在不同特征谱线下的定标曲线斜率接近, 线性相关系数 R 值均在 0.9893 及以上。测量结果与标准值具有较好的一致性, 测量值相对误差均在 8.70% 及以下, 样品中镁、钛元素检出限可达到 10^{-4} 量级。说明手持式 LIBS 能够实现对铝合金中镁、钛元素的定量分析, 从而验证了手持式 LIBS 具有较好的稳定性和可靠性, 对 LIBS 便携化的发展具有十分重要的意义。

关键词 光学制造; 激光诱导击穿光谱仪; 手持式; 定量分析; 铝合金

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.023002

Quantitative Analysis of Magnesium and Titanium Elements in Aluminum Alloy by Handheld Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Li Jingyu¹, Chen Kuan², Chen Guofei², Li Yangyan¹, Zeng Aijun², Xin Yu^{1*}

¹*School of Electronic and Optical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, Jiangsu 210094, China;*

²*Nanjing Institute of Advanced Laser Technology, Nanjing, Jiangsu 210038, China*

Abstract Under normal temperature and pressure, the quantitative analysis of magnesium and titanium elements in aluminum alloy is carried out by handheld laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to verify the instrument's stability and reliability. The handheld LIBS has a built-in 1064 nm Nd:YAG pulsed laser with a reflective coaxial structure. The AvaSpec-Mini 2048 spectrometer with a measurement wavelength range of 240-420 nm is used in the experiment. The characteristic lines of magnesium element at 285.17 nm and 383.83 nm and those of titanium element at 323.45 nm and 334.94 nm are selected. Then the calibration curve model is established with the partial least square method. The slopes of calibration curves for the same element under different characteristic lines are close to each other, and the values of linear correlation coefficients R are all above 0.9893. Moreover, the measurement results have good consistency with the standard values, and the relative error is no more than 8.70%. The detection limits of magnesium and titanium elements in the samples can reach the level of 10^{-4} . The handheld LIBS can be used to realize the quantitative analysis of magnesium and titanium elements in aluminum alloys and thus that the handheld LIBS has certain stable and reliable performances is verified, which is of great significance to the development of a portable LIBS.

Key words optical fabrication; laser-induced breakdown spectroscopy; handheld; quantitative analysis; aluminum alloy

OCIS codes 300.6365; 120.6200

收稿日期: 2018-06-27; 修回日期: 2018-07-24; 录用日期: 2018-07-30

基金项目: 国家自然科学基金(61675098, 61107011)、江苏省自然科学基金(SBK2016022015)、江苏省科技项目(BE2015029)

* E-mail: yxin@njust.edu.cn

1 引言

激光诱导击穿光谱技术,是通过高能短脉冲激光聚焦于样品表面,激发形成等离子体,进而对等离子体发射光谱进行分析以确定样品的物质成分及含量的一项技术^[1]。激光诱导击穿光谱技术以其无须对块状固体样品预处理,快速、无损、可进行多形态分析以及无辐射危害等特点成为近年来研究的热点,可应用于污染检测^[2-4]、工业检测^[5-6]、煤质分析^[7-8]等领域。但传统激光诱导击穿光谱仪(LIBS)受限于其庞大的体积,很难满足军事国防业及突发事件对快速响应的需求、环境对实时监测的需求以及文化遗产对原位分析的需求等,因此便携式 LIBS 成为激光诱导击穿光谱分析领域最为重要的发展方向之一。世界上第一台便携式 LIBS 在 1996 年诞生于美国洛斯阿拉莫斯国家实验室^[9]。该 LIBS 由激光探头、光纤、光谱仪、激光电源和微型分析计算机组成,采用被动调 Q 的 1064 nm Nd:YAG 激光器,其型号为 KIGERMK-367。仪器重量为 14.6 kg,完全可以装入一个小型手提箱(46 cm×33 cm×24 cm),适配 115 V 交流电。该仪器已经用于金属分析,土壤中 Ba、Be、Pb、Sr 的检出限分别为 265 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、9.3 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、298 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 、42 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 颜料中 Pb 检出限为 0.8% (8000 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)。2014 年,段忆翔等^[10]成功研制出中国首例便携式 LIBS,并在第九届中国西部国际科学仪器展览会亮相。该便携式 LIBS 主要包括激光器、光学及控制系统、光纤探头、光谱仪、工控机主板及显示器等。目前,便携式 LIBS 只能应用于对金属元素的探测,这是由于激发非金属光谱需要大量的能量,激光器体积很难满足便携式的要求。在便携式 LIBS 的研究中,如何增强光谱信号以及如何提高仪器精度是亟待解决的问题。

铝合金具有密度低、强度高、可塑性好等特点,可加工成各种型材,被广泛应用于汽车、船舶、机械、航空航天器件等领域。为了完善铝合金的结构和性能,往往会加入一些微量元素。例如,加入微量的镁(Mg)元素会增强铝合金的耐蚀性,但过量的 Mg 元素会使材料变脆,易产生裂纹,难以铸造;加入微量的钛(Ti)元素可提高铝合金的机械性能,但过量的 Ti 元素会极大地降低材料的导电率。因此检测铝合金中微量元素的含量对控制铝合金的质量及性能具有重要的意义。目前,检测铝合金微量元素的光谱分析法主要有电感耦合等离子体发射光谱法^[11]、X

射线荧光光谱分析法^[12]、原子吸收光谱法^[13]、激光诱导击穿光谱分析法^[14]。其中,前 3 种方法都需要对铝合金样品进行繁琐的预处理,而激光诱导击穿光谱分析法则无须对铝合金样品进行预处理,符合方便快捷的要求。

本文将采用一种反射式同轴光路结构的手持式 LIBS,这种反射式同轴光路结构能够在一定程度上提高光谱信号,并且实验中无须对样品进行预处理,手持式的结构也使得实验操作更便捷。在光谱分析中,选取多条特征谱线,结合偏最小二乘法建立了定标曲线模型,从而实现了对铝合金中 Mg、Ti 元素的检测。

2 原理及实验

2.1 激光诱导击穿光谱技术

激光诱导击穿光谱技术是将高能短脉冲激光束会聚在样品表面或样品表层,使样品吸收激光能量,从而被加热发生熔化、蒸发等现象。原子的最外层电子吸收了足够的能量,摆脱束缚,成为自由电子;持续的能量吸收使得自由电子相互碰撞并轰击原子,从而使更多的原子发生电离,形成原子、离子、自由电子共存的等离子体。在等离子体冷却的过程中,自由电子与离子碰撞后动能降低,辐射出光子,形成韧致辐射;电子被离子捕获形成中性粒子,辐射出光子形成复合辐射。韧致辐射与复合辐射形成连续的背景谱线,此过程一般需要几百纳秒。处于激发态的原子和分子中的电子低能级或基态跃迁形成原子特性谱线,即原子发射光谱,谱线的波长与强度分别表征待测元素的种类与含量,这些将是定性及定量分析中的根本依据,此过程一般持续几微秒。

2.2 手持式 LIBS

实验中所采用的仪器是由南京先进激光技术研究院自主研发的手持式 LIBS。该仪器所采用的激光器为 1064 nm Nd:YAG 脉冲激光器,最高脉冲频率为 10 Hz,单脉冲能量为 1~10 mJ,脉冲宽度为 10 ns。目前,国内外现有的大多数手持式 LIBS 光路结构为透射式非同轴结构,即激光聚焦或光谱收集元件为透射式光学元件,且激发光路和信号光路非同轴。这里采用的手持式 LIBS 突破传统光路结构,采用反射式同轴结构^[15]。

手持式 LIBS 光路结构示意图如图 1 所示。其中,图 1(a)为激发光光路结构示意图,激光透过二向色镜分划板(该分划板对 1064 nm 激光透过率高达 99.9%),经由球面反射镜组聚焦于待测物表面,球面反射镜组的设计增大了聚焦光束的数值孔径,

极大地缩小了焦斑,从而提高了能量密度。图 1(b) 为待测物激发的信号光光路图。信号光经球面反射镜组原路返回至二向色镜分划板,分划板将信号光反射至抛物面镜(分划板对 240~500 nm 信号光的平均反射率为 80%),再由抛物面镜反射聚焦,最后将聚焦的信号光耦合至光纤。光纤可以连接不同类型的光谱仪,从而可以探测到不同波段范围的信号

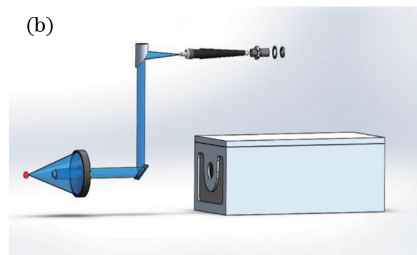
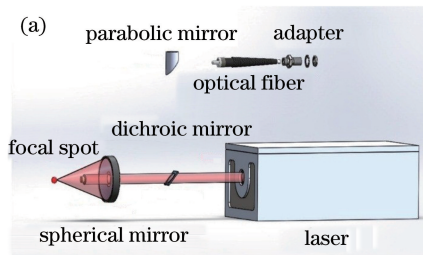


图 1 手持式 LIBS 光路结构示意图。(a) 激发光光路图;(b) 信号光光路图

Fig. 1 Schematic of optical path structure in handheld LIBS. (a) Path diagram of excitation light; (b) path diagram of signal light

表 1 镜片结构参数

Table 1 Structural parameters of lens

No.	Type	Radius / mm	Thickness / mm	Glass
1	Standard	Infinity	20	
2	Tilt	Infinity	50	K9
3	Standard	24.628	-26.701	Mirror
4	Standard	53.145	56.520	Mirror
5	Standard	Infinity	-56.520	
6	Standard	53.145	26.701	Mirror
7	Standard	24.628	-50	Mirror
8	Tilt	Infinity	40	K9
9	Evenasphere	-50.8	-	Mirror

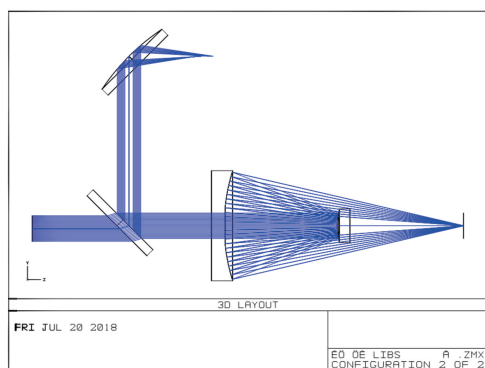


图 2 ZEMAX 仿真的光线追迹图

Fig. 2 Ray trace image simulated by ZEMAX

2.3 实验装置

实验装置图如图 3 所示。实验中所采用的光谱仪为 Avantes 的 AvaSpec-Mini 2048 光谱仪,测量波长范围为 240~420 nm,分辨率为 0.15 nm。实验

光。镜片结构参数如表 1 所示,ZEMAX 仿真的光路光线追迹图如图 2 所示。用 Gentec-EO 激光能量计对手持式 LIBS 激发光进行能量测试,当激光器能量达到最大饱和状态时,200 次激发脉冲能量的平均值高达 8.58 mJ。同时,这种光路能够有效消除位置色差和倍率色差,避免了因信号光波长不同所导致的焦点位置差异,并且使整个光路更为紧凑。

时,将手持式 LIBS 与光谱仪连接,将前端探头紧贴于铝合金标准样品表面,样品激发的光谱信息耦合传输至光谱仪,最终由计算机系统进行分析。实验所用样品为铝合金标准样品,用于绘制标准曲线的样品牌号与成分组成,如表 2 所示。另外预留出两种用于验证定标曲线的标准样品,其型号及成分组成如表 3 所示。

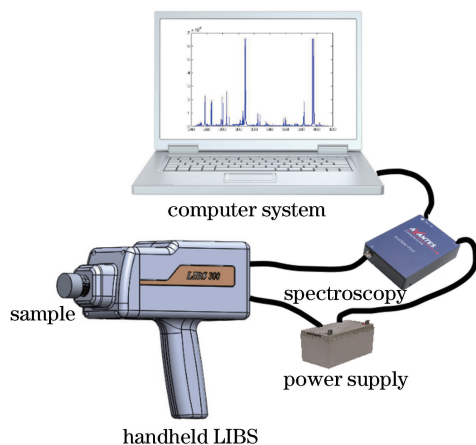


图 3 实验装置图

Fig. 3 Experimental setup

实验中的激光脉冲能量为 10 mJ,脉冲频率为 5 Hz,延迟时间为 2 μ s,积分时间为 1 ms。实验环境在常温常压下进行。为了防止样品表面不均匀的现象,在每一个样品表面处选取 5 个不同位置进行测量,并且每个位置测试 30 次。样品表面也可能存在被污染、氧化等可能,所以前 20 个激光脉冲视为对样品表面的清洗烧蚀。整个实验无须对样品进行预处理。

表 2 用于绘制定标曲线的样品型号及成分组成

Table 2 Sample names and compositions used for drawing calibration curves

Sample name	Mass fraction / %									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Al
E111	1.250	0.825	1.880	1.240	0.692	0.092	0.161	0.401	0.121	Others
E213b	0.287	0.313	0.129	1.520	0.052	—	0.075	0.047	0.060	Others
E924d	12.290	1.060	2.020	0.261	0.265	—	0.427	1.540	0.018	Others
6063	0.098	0.110	0.012	0.460	1.210	0.310	—	0.053	0.220	Others
E123a	0.127	0.350	4.110	0.532	1.510	—	0.037	0.147	0.039	Others

表 3 用于验证定标曲线的样品型号及成分组成

Table 3 Sample names and compositions used for verifying calibration curves

Sample name	Mass fraction / %									
	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr	Ni	Zn	Ti	Al
K6061	0.588	0.292	0.278	0.118	1.050	0.208	0.031	0.154	0.108	Others
K6063b	0.419	0.223	0.019	0.020	0.547	0.024	—	0.027	0.023	Others

3 分析与讨论

3.1 谱线预处理

由于仪器设备的不稳定性,激光聚焦样品的不同深度以及环境对实验的干扰,所测得的 LIBS 光

谱信号的再现性较差,因此,在光谱分析之前需要对光谱进行预处理。这里采用小波去噪、极值法校正基线以及峰值归一化法对光谱进行处理。原始光谱与预处理后的光谱如图 4 所示。

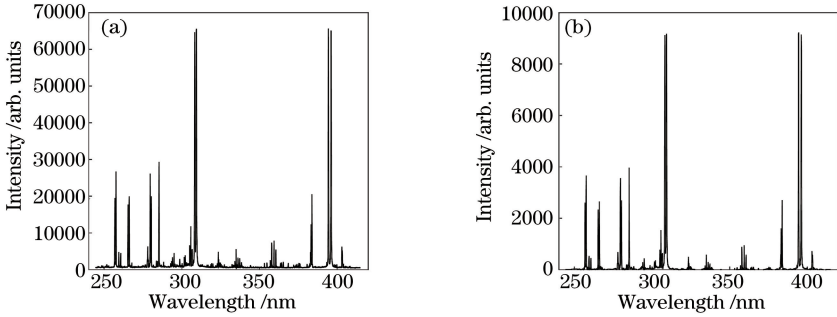


图 4 光谱图。(a)原始光谱图;(b)预处理的光谱

Fig. 4 Spectrogram. (a) Original signal spectrum; (b) processed signal spectrum

3.2 谱线选取

实验中记录了不同型号的铝合金样品在 240~420 nm 波长范围的光谱曲线。根据美国国家标准与技术研究院(NIST)提供的原子光谱数据库,Mg 元素主要的特征谱线为 383.83, 309.69, 309.30, 285.17 nm; Ti 元素主要的特征谱线为 334.94,

336.12, 323.45 nm。图 5 为型号为 E111 的标准样品光谱,在其光谱图中标记了 Mg、Ti 元素的特征谱线。由于样品的含量与谱线强度直接相关,因此为了获得更精确的预测结果,选取的特征谱线要相对分立,且在避免相对光谱强度饱和的情况下,选取强度较大的特征谱线。综合考虑以上因素并结合实验

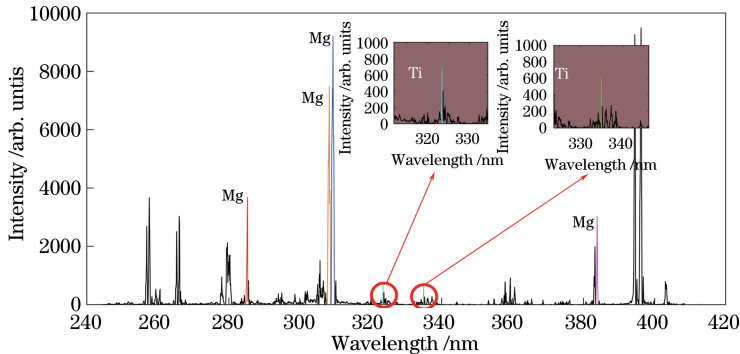


图 5 型号为 E111 的标准样品光谱

Fig. 5 Spectrum of standard sample E111

中的 Mg、Ti 元素的光谱信息,最后选取 Mg 元素在 285.17 nm (285.09 ~ 285.36 nm) 和 383.83 nm (383.71~383.94 nm) 激发的光谱信号;Ti 元素在 323.45 nm (323.38 ~ 323.55 nm) 和 334.94 nm (334.85~335.01 nm) 激发的光谱信号。

3.3 定量分析

由于激光能量的波动,样品内部分布不均匀等因素的影响,得到的光谱信息也会有一定的波动。每个样品得到 150 次实验数据,根据 3σ 法则,通过 MATLAB 编程将实验中的异常数据去除,接着取平均值作为该样品某元素在特定波长下所测得的光谱强度。根据处理的数据结果绘制标准曲线。横坐标为样品中元素浓度的百分比,纵坐标为相对光谱强度。考虑到偏最小二乘法能够在自变量存在严重多重相关性的条件下进行回归建模,从而消除重复无效信息,因此采用偏最小二乘法进行定量回归分析。Mg 元素与 Ti 元素在不同波段的定标曲线如图 6、7 所示。模型的线性相关系数 R 值较高,说明元素所占浓度百分比与谱线强度具有良好的线性关系。并且同种元素在不同特征谱线下的曲线模型斜率相近,说明光谱仪在不同波段的响应信号良好,数据可靠,手持式 LIBS 具有一定稳定性。测出样品 K6061、K6063b 的谱线强度,通过定标曲线模型进行验证,样品的验证结果及相对误差如表 4 所示。从表 4 中可以看出,该手持式 LIBS 对铝合金中 Mg 和 Ti 两种元素的分析结果较好,测量相对误差均在

8.70% 以下,能够进行小误差范围内的测量。

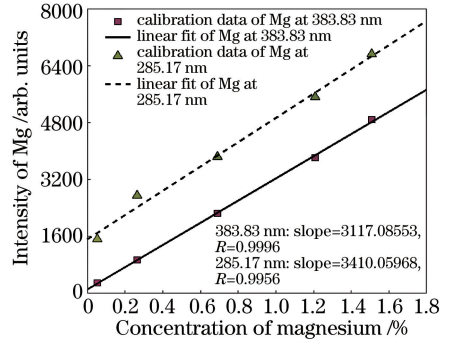


图 6 Mg 元素在 383.83 nm 及 285.17 nm 特征谱线处的定标曲线

Fig. 6 Calibration curves of Mg element at 383.83 nm and 285.17 nm characteristic lines

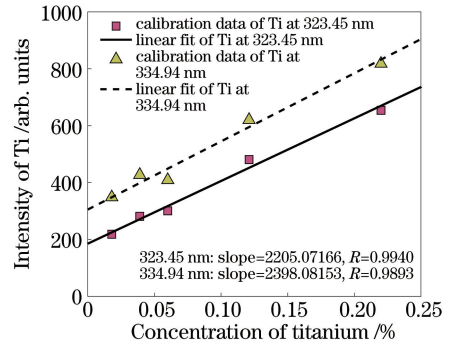


图 7 Ti 元素在 323.38 nm 及 336.12 nm 特征谱线处的定标曲线

Fig. 7 Calibration curves of Ti element at 323.38 nm and 336.12 nm characteristic lines

表 4 样品的验证结果及相对误差

Table 4 Verification results and relative errors of sample

Sample name	Mass fraction of Mg / %						Mass fraction of Ti / %					
	285.17 nm			383.83 nm			323.45 nm			334.94 nm		
	Standard	Measured	Relative	Standard	Measured	Relative	Standard	Measured	Relative	Standard	Measured	Relative
K6061	1.050	1.021	2.76	1.050	1.072	2.10	0.108	0.106	1.85	0.108	0.113	4.63
K6063b	0.547	0.586	7.13	0.547	0.556	1.65	0.023	0.022	4.35	0.023	0.025	8.70

3.4 检出限

通过计算元素的检出限评估整个手持式 LIBS 的光谱分析灵敏度。元素的检出限为能区分于噪声的最低检出浓度,定义为 $C_L = 3\sigma/S^{[16]}$,其中 σ 为背景的标准偏差; S 为系统的灵敏度,用定标曲线的斜

率来表示。表 5 为两种微量元素在不同特征谱线的检出限,从表中可以看出,通过手持式 LIBS 并结合偏最小二乘法实现的定量分析,对于 Mg、Ti 元素的检出限均可达到 10^{-4} 量级。

表 5 分析元素在不同特征谱线的检出限

Table 5 Detection limits of different spectral lines in element analysis

Parameter	Mg		Ti	
	285.17 nm	383.83 nm	323.45 nm	334.94 nm
Slope of calibration curve	3410.06	3117.09	2205.07	2398.08
Detection limit / ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	564.8	538.7	405.6	398.9

4 结 论

介绍了反射式同轴光路结构的手持式 LIBS,并对光路结构进行了分析,由于聚焦焦斑的减小以及收集信号光无色差的干扰,该结构能够在一定程度上增强光谱信号。基于该设备绘制铝合金中微量元素 Mg、Ti 的定标曲线。通过对谱线进行滤波降噪、基线校正、归一化处理,再结合偏最小二乘法,绘制了定标曲线模型。实验结果表明,元素的含量与光谱强度保持了良好的线性关系,且得到的不同特征谱线下的曲线模型斜率接近,说明光谱仪在不同波段的响应信号良好,数据可靠,手持式 LIBS 具有一定稳定性。且测量值与标准值的相对误差均在合理范围内,Mg、Ti 两种微量元素在两个特征谱线下的检出限均可达到 10^{-4} 量级。综上所述,验证了反射式同轴光路结构的手持式 LIBS 能够满足检测铝合金的基本要求,但仪器的精度与检测速度仍有很大的提升空间。这为 LIBS 便携化的研发提供了新的思路。

参 考 文 献

- [1] Reinhard N. Laser-induced breakdown spectroscopy fundamentals and applications[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2012: 7-9.
- [2] Xu Y, Yao M Y, Liu M H, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy of chromium in water solution[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(12): 1230002.
徐媛, 姚明印, 刘木华, 等. 水溶液中铬元素的激光诱导击穿光谱研究[J]. 光学学报, 2011, 31(12): 1230002.
- [3] Wang C H, Huang L, Chen T B, *et al.* Feasibility of analyzing Cr in rice husk and coarse rice with LIBS [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(11): 3590-3593.
王彩虹, 黄林, 陈添兵, 等. 水田污染区稻壳与糙米中铬元素的 LIBS 分析可行性[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(11): 3590-3593.
- [4] Xu H G, Guan S C, Fu Y X, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy of the trace metal element Pb in soil[J]. Chinese Journal of Lasers, 2007, 34(4): 577-581.
许洪光, 管士成, 傅院霞, 等. 土壤中微量重金属元素 Pb 的激光诱导击穿谱[J]. 中国激光, 2007, 34(4): 577-581.
- [5] Chen L, Deng G L, Feng G Y, *et al.* Study on the

mechanism of laser paint removal based on LIBS and time resolved characteristic signal[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(2): 367-371.

陈林, 邓国亮, 冯国英, 等. 基于 LIBS 及时间分辨特征峰的激光除漆机理研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(2): 367-371.

- [6] Dong L L, Xiu J S, Li J Y, *et al.* Feasibility analysis of metal elements in drilling fluid based on laser induced breakdown spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2018, 55(3): 033001.
董丽丽, 修俊山, 李季远, 等. 基于 LIBS 技术分析钻井液中金属元素的可行性[J]. 激光与光电子学进展, 2018, 55(3): 033001.
- [7] Dong M R, Lu J D, Yao S C, *et al.* Quantitative analysis of carbon content in coal with multivariate calibration by LIBS [J]. Journal of Engineering Thermophysics, 2012, 33(1): 175-179.
董美蓉, 陆继东, 姚顺春, 等. 基于多元定标法的煤粉碳元素 LIBS 定量分析[J]. 工程热物理学报, 2012, 33(1): 175-179.
- [8] Nan W G, Yoshihiro D, Wang H R, *et al.* Reduction of CO₂ effect on unburned carbon measurement in fly ash using LIBS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(1): 258-262.
南维刚, 出口祥啓, 王焕然, 等. 减少二氧化碳对 LIBS 检测飞灰中未燃碳含量影响的研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(1): 258-262.
- [9] Yamamoto K Y, Cremers D A, Ferris M J, *et al.* Detection of metals in the environment using a portable laser-induced breakdown spectroscopy instrument[J]. Applied Spectroscopy, 1996, 50(2): 222-233.
- [10] Duan Y X, Lin Q Y, Wang J, *et al.* Portable elementary composition analysis device based on laser-induced breakdown spectroscopy technology: CN104007090[P]. 2014-05-27.
段忆翔, 林庆宇, 王杰, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的便携式元素成分分析装置: CN104007090 [P]. 2014-05-27.
- [11] Luo Y X. Determination of trace Gd, La, Nd, Pr and Sm in aluminum alloy by ICP-OES [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2017, 7(2): 50-54.
罗有雄. 电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)法测定铝合金中微量的钆、镧、钕、镨、钷[J]. 中国无机分析化学, 2017, 7(2): 50-54.
- [12] Tian L F, Zou D S, Dai Y C, *et al.* Determination of multi-element in aluminum-lithium alloy by X-ray

- fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(10): 52-56.
- 田伦富, 邹德霜, 代以春, 等. X射线荧光光谱法测定铝锂合金中多元素含量[J]. 冶金分析, 2014, 34(10): 52-56.
- [13] Ren H, Sun J X. Analysis of the uncertainty for the determination of zinc in aluminium alloy by AAS[J]. Modern Scientific Instruments, 2013(1): 155-157.
- 任慧, 孙建新. 原子吸收光谱法测定铝合金中锌含量测量结果的不确定度评定[J]. 现代科学仪器, 2013(1): 155-157.
- [14] Cai Z L, Yang Q S, Wang Y. Femtosecond laser-induced breakdown spectral analysis of Cu-al alloy sputtered thin films[J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(6): 0615001.
- 蔡志龙, 杨秋松, 王阳. 铜铝合金溅射薄膜的飞秒激光诱导击穿光谱分析[J]. 中国激光, 2015, 42(6): 0615001.
- [15] Chen G F, Chen K, Zeng A J, *et al.* Reflection type coaxial structure laser-induced breakdown spectroscopy analysis device: CN106596511A [P]. 2016-12-27.
- 陈国飞, 陈宽, 曾爱军, 等. 一种反射式同轴结构激光诱导击穿光谱分析装置: CN106596511A [P]. 2016-12-27.
- [16] Wallis F J, Chadwick B L, Morrison R J S. Analysis of lignite using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy, 2000, 54(8): 1231-1235.