

载玻片的激光诱导击穿光谱实验关键参数优化

常鹏飞, 王静鸽*, 仵祎, 李智聪, 朱顺利

河南科技大学物理工程学院, 河南 洛阳 471023

摘要 载玻片是生物和医学领域中放置样本的透明玻璃。为了更好地服务于生产过程中对载玻片组分的实时检测, 采用 1064 nm 激光烧蚀载玻片, 采集不同关键实验参数下的等离子体辐射光谱; 选取 Si I: 288.16 nm、Ca I: 422.67 nm、Na I: 589.00 nm 作为分析谱线, 以谱线强度和信号稳定性作为指标, 对光谱仪采集延时、激光能量、激光重复频率、激光烧蚀方式、透镜到样品的距离等参数进行优化。结果表明: 对于激光诱导击穿载玻片实验系统, 最优的光谱采集延迟时间为 3 μ s, 最优的激光重复频率为 2 Hz, 采用单点烧蚀方式可以得到更加稳定的光谱信号; 对于焦距为 100 mm 的聚焦透镜, 最佳聚焦位置位于样品表面以下 8 mm, 即透镜到样品的最佳距离为 92 mm; 为了避免载玻片被击碎, 实验中将单激光脉冲能量设置为 150 mJ, 得到了谱线强度足够高且信号稳定性也符合要求的光谱信号。通过优化实验系统中的关键参数, 为采用激光诱导击穿光谱技术实时、在线、原位检测载玻片的成分和含量提供了实验依据。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 载玻片; 谱线强度; 信号稳定性

中图分类号 O433.4; O531

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.223002

Optimizing Key Experimental Parameters for Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Slides

Chang Pengfei, Wang Jingge*, Wu Yi, Li Zhicong, Zhu Shunli

School of Physics and Engineering, Henan University of Science and Technology, Luoyang, Henan 471023, China

Abstract Slides are transparent pieces of glass used to hold samples in biology and medicine. To improve real-time detection of their content in production environments, slides are ablated using a 1064-nm laser and the plasma's emission spectra are recorded for different experimental parameters. Herein, the Si I 288.16 nm, Ca I 422.67 nm, and Na I 589.00 nm lines are selected for analysis. The spectral intensity and signal stability are used as indices to optimize the key experimental parameters, *i. e.*, spectral acquisition delay time, laser energy and repetition rate, ablation mode, and lens-to-slide distance. Results show that, for the experimental system of laser-induced slide ablation, the optimal spectral acquisition delay time is 3 μ s and the optimal laser repetition rate is 2 Hz. A more stable spectral signal can be obtained using a single-point ablation method. In addition, for a lens with a focal length of 100 mm, the optimal focusing position is 8 mm below the slide surface; hence, the optimal lens-to-slide distance is 92 mm. The energy of each laser pulse is set to 150 mJ to avoid damaging the slide while still obtaining spectra with sufficiently highline intensities and signal stabilities to meet the experimental requirements. Optimizing the experimental system's key parameters in this manner provides an experimental basis for real-time, online, *in-situ* detection of slide using laser-induced breakdown spectroscopy.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; slides; spectral intensity; signal stability

OCIS codes 300.6365; 140.3440; 350.5400

1 引言

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术是指用高能量

脉冲激光烧蚀样品材料, 使材料表面的微量样品气化形成高温、高密度的等离子体, 通过测量等离子体辐射光谱中谱线的波长和强度, 就可以实现样品材

收稿日期: 2019-04-23; 修回日期: 2019-05-06; 录用日期: 2019-05-10

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金(11504091)、河南科技大学大学生研究训练计划(SRTP)(2018199)

* E-mail: wangjingge1987@126.com

料所含化学元素的定性、定量分析。自 1962 年 Brech 等首次提出采用激光烧蚀样品产生等离子体以来,LIBS 技术的研究得到了快速发展,区别于其他光谱分析方法,LIBS 检测技术以其独特的优点,广泛应用于工业过程控制^[1-4]、环境污染检测^[5-8]、农产品检测^[9-11]、考古研究^[12-13]、空间勘探^[14]等领域。

LIBS 技术的分析性能取决于激光诱导等离子体的特性,而等离子体的特性与实验系统中的诸多实验参数密切相关。目前关于实验系统参数对激光诱导等离子体的影响已有大量的研究。Wang 等^[15]研究了温度对飞秒激光诱导玻璃样品等离子体特性的影响,结果表明,样品温度升高会引起谱线强度增大和元素的检测限降低;Wang 等^[16]研究了透镜到样品的距离(LTSD)对激光诱导铜等离子体特性的影响,结果表明,谱线强度和等离子体温度依赖于激光的聚焦情况,二者随 LTSD 的变化不完全一致;Zehra 等^[17]研究了环境气体的种类和压力对 Si 的 LIBS 和烧蚀机制的影响,结果表明,环境气体的性质对等离子体的产生和膨胀扩张具有重要作用;Wang 等^[18]研究了激光波长和能量对合金钢中微量元素定量分析结果的影响,结果表明,对不同元素的探测能力依赖于激光波长和能量;Golik 等^[19]研究了激光重复频率对飞秒激光诱导液体等离子体辐射光谱强度的影响,结果表明,当激光重复频率由 20 Hz 增加至 1000 Hz 时,谱线强度降低了 44%,而背景连续光谱强度基本不变;Leme 等^[20]研究了激光烧蚀次数和重复频率对聚合物烧蚀质量和烧蚀坑形貌的影响,结果表明,降低重复频率会形成不规则的烧蚀坑和边缘,当激光烧蚀次数恒定时,在 10 Hz 条件下获得的 Cr 和 Pb 的谱线强度是在 5 Hz 条件下的 2 倍。

载玻片是用显微镜观察样本时放置样本的玻璃片或石英片(其规格为 76.2 mm × 25 mm × 1 ~ 1.2 mm),在工业生产过程中,对载玻片中的元素含量进行实时监测具有重要意义。载玻片(玻璃)样品与其他类型的固体样品相比,具有透明度高、且易于被激光击碎,因此在进行激发时,实验参数对激光诱导玻璃等离子体的影响很大。本文以市场上较常用的帆船牌载玻片为样品进行 LIBS 实验,以等离子体辐射光谱强度和信号稳定性(RSD)为指标,优化实验系统中的光谱采集延时、激光能量、激光重复频率、激光烧蚀方式、LTSD 等参数,从而为利用 LIBS 法对玻璃样品进行实时、在线、原位检测提供实验依据。

2 实验系统

激光诱导击穿玻璃样品的实验系统如图 1 所示。采用波长为 1064 nm、脉冲宽度为 8 ns 的 Nd:YAG(钕铝石榴石)激光器,其重复频率调节范围为 1 ~ 20 Hz,单脉冲激光能量调节范围为 20 ~ 200 mJ。激光经焦距为 100 mm 的平凸石英透镜聚焦后,垂直入射到载玻片样品表面,透镜固定在高精度平移台上,通过改变透镜的位置可以实现激光聚焦情况的调节。载玻片样品经过高能量密度的激光烧蚀后产生等离子体,等离子体辐射光由光收集器进行采集,然后经传输光纤耦合至 Andor ME5000 型中阶梯光栅光谱仪中进行分光,中阶梯光栅光谱仪的光谱响应范围为 230 ~ 920 nm,分辨能力为 5000。等离子体辐射光经过分光后,通过增强型电荷耦合器件(ICCD)进行光电转换,最后在计算机上显示光谱信息。

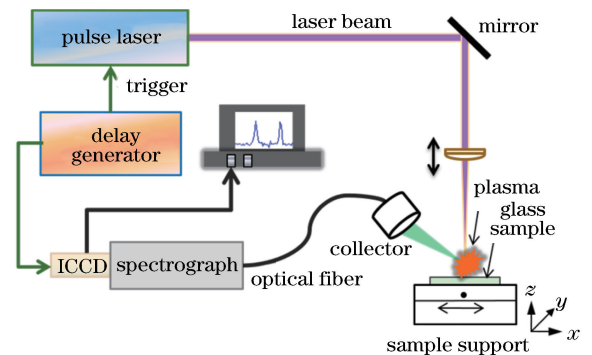


图 1 激光诱导击穿玻璃样品实验装置图

Fig. 1 Experimental setup schematic of laser-induced breakdown glass sample

实验中的样品为帆船牌载玻片,其厚度为 1 mm,载玻片玻璃主要含有 Si、Ca、Na 等元素。图 2 所示为通过实验装置获得的 250 ~ 600 nm 波段的载玻片等离子体发射光谱。从图 2 中可以明显看出 Si、Ca、Na 的谱线。选取分析谱线时,谱线强度应尽可能大且谱线不存在明显的自吸收,实验中选取 Si I 288.16 nm、Ca I 422.67 nm、Na I 589.00 nm 这三条谱线作为分析谱线。

3 结果与讨论

3.1 采集延迟时间的优化

在激光诱导等离子体形成初期,韧致辐射和复合辐射会导致强烈的连续背景谱,使绝大多数元素的特征谱线被湮没。随着等离子体的演变,连续背景谱强度迅速降低,比原子光谱或离子光谱衰减得

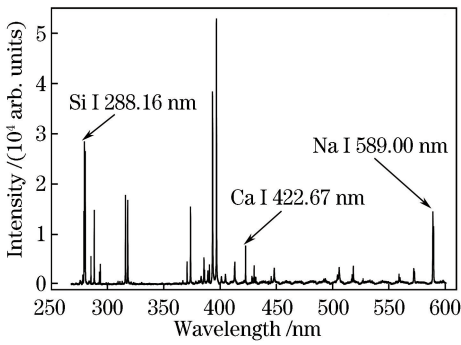


图2 载玻片样品的光谱信号

Fig. 2 Typical spectrum of slide sample

更快,因此元素的特征发射谱逐渐被分立出来,谱线的信噪比(SNR)也逐渐增大。目前针对光谱采集延迟时间的优化已有大量的研究,但测量对象、分析元素、装置结构等多方面的差异使得实验所得最佳延迟时间的具体数值不同。本文以生物和医学实验中常用的载玻片为测试样品,首先对激光诱导载玻片样品辐射光谱的采集延迟进行优化,实验中设置激

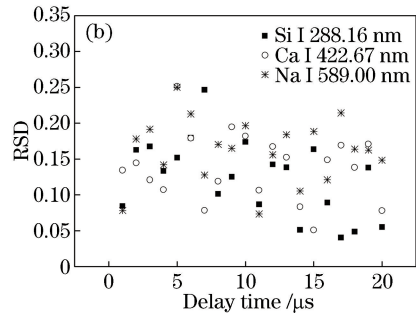
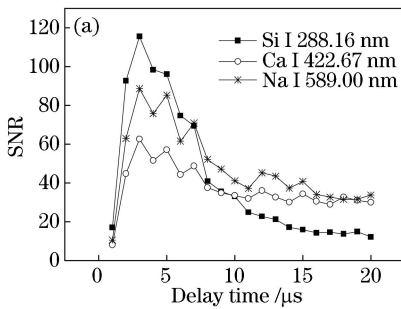


图3 谱线 SNR 和 RSD 随采集延迟的变化规律。(a) SNR;(b) RSD

Fig. 3 SNR and RSD of analytical lines as functions of acquisition delay. (a) SNR; (b) RSD

3.2 激光能量的优化

在 LIBS 实验中,如果激光脉冲能量太小,激光能量密度就达不到待测元素的击穿阈值,此时即使采用非常灵敏的检测手段,元素也无法被激发;如果激光能量过大,尽管等离子体的发射谱线很强,但易造成某些元素的离子谱线或样品中含量较多的原子谱线因强烈的自吸收效应而产生饱和,并且还可能引起空气电离击穿,降低对某些元素测量的灵敏度。由此可见,选取适当的激光能量对于提高检测精度具有重要意义。本实验采用不同的激光能量对载玻片样品进行烧蚀,分析信号强度及稳定性的变化规律,并以此为依据对能量进行优化。

实验设置激光重复频率为 2 Hz,每幅光谱累加次数为 20,延迟时间 t_d 为最佳延迟时间 3 μ s,光谱仪积分时间为 2 μ s,通过改变抽运电压来调节激光能量。经测定,所用激光器的抽运电压与输出激光

光能量为 150 mJ,激光重复频率为 2 Hz,每幅光谱由 20 个激光脉冲累加得到,以步距 Δt_d 为 1 μ s 采集等离子体产生后 1~20 μ s 时的光谱。为了减小误差,在相同的条件下进行 10 组实验,求均值得到等离子体的辐射光谱。与多数研究学者的结果类似,由于等离子体产生后逐渐向外膨胀扩张,谱线强度随着采集延时呈现出逐渐衰减的变化规律,这里不再赘述。

根据谱线 SNR 和 RSD 来优化采集延时,图 3 所示为 3 条分析谱线的 SNR 和 RSD 随采集延时的变化规律。从图 3(a)中可以看出,随着采集延时的增加,3 条分析谱线的 SNR 呈现先增大后减小的趋势,当采集延时为 3 μ s 时,谱线的 SNR 达到最大值。从图 3(b)中可以看出,谱线的 RSD 随着采集延时的增加无明显变化规律,但是当采集延时为 6~7 μ s 时,谱线的 RSD 值较大,即此时的 RSD 较差。综合考虑,将激光诱导击穿载玻片样品的最佳采集延迟时间设置为 3 μ s。

能量呈线性变化,抽运电压在 690~800 V 范围内以步距 5 V 进行调节,对应的激光能量变化范围为 36.1~185.8 mJ,对每个激光能量进行 10 组实验。

图 4 所示为谱线强度和 RSD 随激光能量的变化规律。从图 4(a)中可以看出,3 条原子谱线的强度的总体趋势为随着激光能量的增大而增大。分析图 4(a)中谱线强度随激光能量的变化规律可以发现:当能量为 40~120 mJ 时,谱线强度随激光能量的增大而增大较快;当能量大于 120 mJ 后,谱线强度增大较缓慢。产生这一现象的原因是当激光能量达到一定值后,等离子体的电子密度超过一定数值,从而出现等离子体屏蔽效应,导致到达玻璃样品表面的激光能量受到限制,烧蚀效率下降。从图 4(b)中可以看出,随着激光能量增大,Si 原子和 Na 原子谱线强度的 RSD 值的总体呈减小趋势,而 Ca 原子谱线强度的 RSD 呈先减小后增大的趋势,当激光

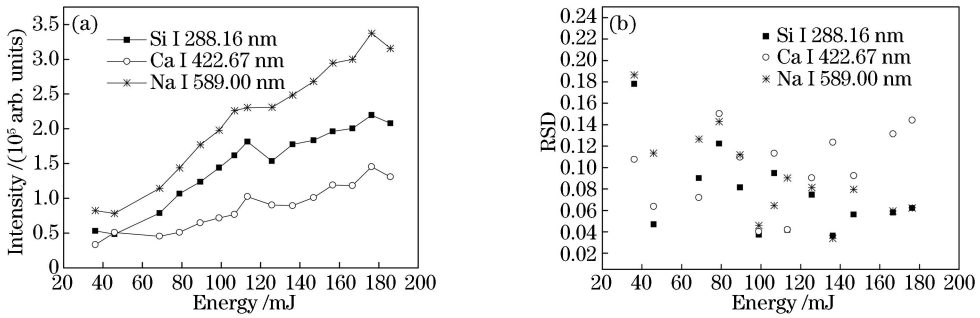


图4 谱线强度和RSD随激光能量的变化规律。(a)谱线强度;(b)RSD

Fig. 4 Spectral intensity and RSD of analytical lines as functions of laser energy. (a) Spectral intensity; (b) RSD

能量为90~150 mJ时,3条谱线的RSD值均小于15%,谱线强度较稳定。原因是当激光能量过小时,照射至载玻片表面的激光功率密度不足以激发元素,导致谱线强度不稳定,而当激光能量过大时,Ca原子存在明显的自吸收效应,导致RSD值增大。由此可见,一直增大激光能量会导致谱线强度饱和,对于玻璃样品,激光能量太大也可能会使其被击碎。综合考虑,选择激光诱导击穿载玻片实验的最佳激光能量为150 mJ,此时得到的3条谱线的RSD为6%~9%,基本可以满足实验要求。

3.3 激光重复频率的优化

激光重复频率会影响光谱特性。由于激光与物质相互作用的物理过程比较复杂,激光前沿用于烧蚀样品材料产生等离子体,而激光后沿则与等离子体相互耦合。如果激光重复频率较高,后面脉冲则会对前一个脉冲产生的等离子体进行再次激发,对光谱信号起到增强作用,因此有必要对激光重复频率进行优化。实验中设置的延迟时间为3 μ s,采集门宽为2 μ s,激光能量为150 mJ,激光重复频率变化范围为1~20 Hz(变化步距为1 Hz),每幅光谱累加次数为20,每个激光重复频率下采集10组光谱信号。

谱线强度和RSD随激光重复频率的变化规律

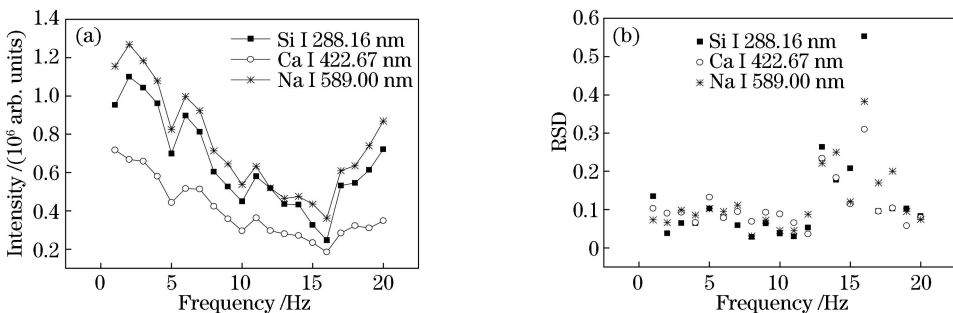


图5 谱线强度和RSD随激光重复频率的变化规律。(a)谱线强度;(b)RSD

Fig. 5 Spectral intensity and RSD of analytical lines as functions of laser repetition rate. (a) Spectral intensity; (b) RSD

如图5所示。从图5(a)中可以看出,随着激光重复频率增大,谱线强度呈现出先减小后增大的趋势,当激光重复频率为16 Hz时,3条谱线强度均取得最小值。该结果与其他研究学者的结果^[21-22]有所不同,原因是本实验中的实验样品是载玻片玻璃,该样品容易被激发,被高能激光激发后会产生粉尘,当后续激光脉冲入射时,可能会打在样品表面上方的玻璃粉尘上,从而使得到达玻璃样品表面的激光能量降低。随着重复频率增大,样品上方的粉尘增加^[23],因此当重复频率小于16 Hz时,谱线强度随着重复频率增大而逐渐减低;当重复频率超过16 Hz后,谱线强度随着重复频率增大又出现增大的趋势,这可能是此时的激光重复频率足够大,后一个激光脉冲补偿了前一个激光脉冲因激发样品上方粉尘而损失的能量。分析图5(b)中信号的RSD随激光重复频率的变化规律后可以发现,当重复频率超过12 Hz后,信号的RSD值较大,RSD值在激光频率为16 Hz时最大,说明此时的RSD较差。这是由于当激光重复频率过大时,样品表面上方的玻璃粉尘较多,影响收集系统对等离子体辐射光的探测,因此影响了信号的稳定性。综合考虑谱线强度和RSD,选择激光诱导击穿载玻片实验的最佳激光重复频率为2 Hz。

3.4 烧蚀方式的优化

载玻片样品薄且易被击穿,实验中的激光烧蚀方式对等离子体辐射信号的影响较大,本实验对比研究了单点烧蚀和多点烧蚀作用下光谱的 RSD。单点烧蚀是指光谱信号采集过程中样品位置不动,对样品上单个点进行烧蚀;多点烧蚀是指实验中每采集一幅光谱,样品进行相应地移动,样品上有若干点被烧蚀。实验中设置延迟时间为 $3\ \mu\text{s}$,采集门宽为 $2\ \mu\text{s}$,激光重复频率为 $2\ \text{Hz}$,激光能量为 $150\ \text{mJ}$,光谱仪的光谱采集模式为无累加模式。在单点烧蚀和多点烧蚀方式下分别采集 500 幅载玻片等离子体

的辐射光谱。

图 6 所示为单点烧蚀和多点烧蚀方式下 Si I $288.16\ \text{nm}$ 、Na I $589.00\ \text{nm}$ 和 Ca I $422.67\ \text{nm}$ 谱线强度和 RSD 随烧蚀次数的变化规律。单点烧蚀方式下 3 条谱线的 RSD 分别为 13.4% 、 15.7% 和 17.4% ,而多点烧蚀方式下,相应的 RSD 分别为 36.6% 、 35.0% 和 34.5% 。由图 6 可知,谱线强度在多点烧蚀方式下的波动程度比单点烧蚀方式下的波动程度大,即单点烧蚀情况下等离子体谱线强度更稳定。为了提高实验的可重复性与精确性,选择单点烧蚀作为激光诱导击穿载玻片样品的最佳烧蚀方式。

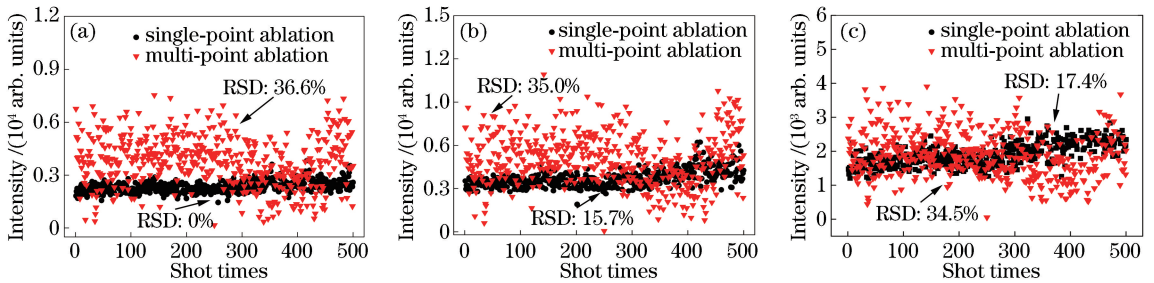


图 6 谱线强度和 RSD 随烧蚀方式的变化规律。(a) Si I $288.16\ \text{nm}$; (b) Na I $589.00\ \text{nm}$; (c) Ca I $422.67\ \text{nm}$

Fig. 6 Spectral intensity and RSD of analytical lines as functions of shot time of different ablation modes.

(a) Si I $288.16\ \text{nm}$; (b) Na I $589.00\ \text{nm}$; (c) Ca I $422.67\ \text{nm}$

3.5 LTSD 的优化

激光脉冲在样品上的聚焦情况对激光诱导等离子体的特性有较大影响,聚焦情况通过改变 LTSD 来实现。LTSD 的改变导致作用于样品表面的激光功率密度发生变化,样品表面的烧蚀状态亦随之改变,从而影响等离子体的形成,因此有必要对 LTSD 进行优化选择。实验中设置光谱采集延时为 $3\ \mu\text{s}$,采集门宽为 $2\ \mu\text{s}$,激光重复频率为 $2\ \text{Hz}$,激光能量调节到 $150\ \text{mJ}$,每幅光谱累加次数为 20,聚焦透镜固定在高精密平移台上,通过调节螺旋测微计,使 LTSD 的变化范围为 $86\sim 109.5\ \text{mm}$ (变化步距为 $0.5\ \text{mm}$),每个 LTSD 位置采集 10 组光谱信号。

图 7 所示为谱线强度和 RSD 随 LTSD 的变化规律。从图 7(a)中可以看出:当焦点位于样品表面以下时(LTSD 小于 $100\ \text{mm}$),3 条分析谱线的信号强度先随着 LTSD 的增大迅速增强;当 LTSD 为 $92\ \text{mm}$ 时,Ca 原子和 Na 原子的谱线强度取得最大值;当 LTSD 为 $93\ \text{mm}$ 时,Si 原子的谱线强度取得最大值。这是由于当焦点位于样品表面以下时,随着 LTSD 增大,聚焦光斑的直径逐渐减小,激光能量密度逐渐增大,增大了透射至载玻片样品表面的激光能量,因此随着 LTSD 增大,3 条分析谱线的信

号强度迅速增强。当 LTSD 超过 $93\ \text{mm}$ 后,谱线强度随着 LTSD 的增大而逐渐降低,原因是每种材料对激光能量的吸收都对应一个能量密度临界值,随着聚焦光斑尺寸继续变小,当能量密度超过临界值后,等离子体密度增大,对于脉冲激光而言,等离子体逐渐变成不透明的,形成对后续激光能量具有高吸收率的薄层,对等离子体产生屏蔽,此时虽然激光能量密度较大,但是经过样品表面上方的等离子体薄层的屏蔽后,透射至样品表面的能量减少。当 LTSD 接近 $100\ \text{mm}$ 时,焦点正好位于样品表面,此时信号强度取得极小值,一方面由于等离子体存在屏蔽效应,另一方面由于有效烧蚀面积最小,因此样品吸收的激光能量较少。当 LTSD 大于 $100\ \text{mm}$ 后,焦点位于样品表面以上,Si I $288.16\ \text{nm}$ 和 Na I $589.0\ \text{nm}$ 这两条谱线的强度又出现增大的趋势,并分别在 LTSD 为 $101\ \text{mm}$ 和 $100.5\ \text{mm}$ 处再次出现峰值,而 Ca I $422.67\ \text{nm}$ 谱线的强度虽然没有明显增大,但强度衰减速度减慢,原因是此时焦点在样品表面上方的空气中,脉冲激光与空气发生相互作用,在一定程度上加热了样品表面上方的空气,使样品表面上方形成一个气压相对较低的环境,从而在一定程度上降低了等离子体屏蔽效应,使得到达样品表面的激光能量增加。随着 LTSD 继续增

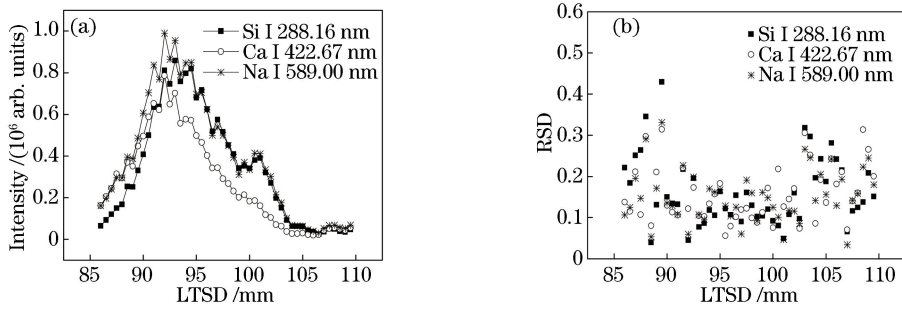


图7 谱线强度和RSD随LTSD的变化规律。(a)谱线强度;(b)RSD

Fig. 7 Spectral intensity and RSD of analytical lines as functions of LTSD. (a) Spectral intensity; (b) RSD

大,谱线强度迅速减小,这是由于聚焦点处的空气被击穿,吸收大部分激光能量,只有少部分激光能量照到样品表面,形成了以空气等离子体谱线为主,原子、离子等特征谱线为辅的光谱,因此谱线强度迅速降低。

从图7(b)中可以看出,光谱信号的RSD随着LTSD的增大呈现出先降低后升高的变化规律。这是由于当聚焦位置在样品表面以下距离较大时(LTSD小于90 mm),样品表面激光光斑较大,烧蚀区域较大,但此时的激光能量密度较低,实验设置的光谱采集模式是累加模式,随着烧蚀次数增加,激光缓慢地穿透玻璃,意味着前一束激光烧蚀后形成的烧蚀坑会影响下一束激光对样品的烧蚀作用,因此RSD较差。当聚焦位置在样品表面以上时(LTSD大于100 mm),激光与玻璃样品表面上方空气发生相互作用,使信号强度发生较大起伏,导致RSD变差。

综合谱线强度和RSD的分析结果,对于焦距为100 mm的透镜,最优LTSD为92 mm,即激光聚焦在样品表面以下8 mm是最佳聚焦位置。

4 结 论

以厚度为1 mm的载玻片为样品,采用波长为1064 nm的激光烧蚀样品产生等离子体,选取Si I 288.16 nm、Ca I 422.67 nm和Na I 589.00 nm为分析谱线,研究了实验系统中关键参数对等离子体辐射光谱强度和RSD的影响,进而优化了光谱采集延时、激光能量、激光重复频率、烧蚀方式、LTSD等参数。实验结果表明,激光诱导击穿载玻片样品实验系统的最优光谱采集延迟时间为2 μ s,最优激光重复频率为2 Hz,最优LTSD为92 mm,采用单点烧蚀的方式可以获得更稳定的光谱信号。为了避免实验中载玻片被击碎,将单脉冲激光能量设置为150

mJ。实验系统的优化结果为提高LIBS技术对玻璃样品元素含量的检测性能提供了参考。

参 考 文 献

- [1] Sun L X, Yu H B, Cong Z B, *et al.* Applications of laser-induced breakdown spectroscopy in the aluminum electrolysis industry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 142: 29-36.
- [2] Zeng Q, Pan C Y, Li C Y, *et al.* Online monitoring of corrosion behavior in molten metal using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 142: 68-73.
- [3] Lednev V N, Sdvizhenskii P A, Grishin M Y, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for three-dimensional elemental mapping of composite materials synthesized by additive technologies [J]. *Applied Optics*, 2017, 56(35): 9698-9705.
- [4] Xiu J S, Liu S M, Wang K K, *et al.* Analytical investigation of Cu(In, Ga)Se₂ thin films using laser induced breakdown spectroscopy technology [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(12): 1211002. 修俊山, 刘世明, 王琨琨, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的铜铟镓硒纳米薄膜的分析探测研究 [J]. *中国激光*, 2018, 45(12): 1211002.
- [5] Han D, Joe Y J, Ryu J S, *et al.* Application of laser-induced breakdown spectroscopy to Arctic sediments in the Chukchi Sea [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 146: 84-92.
- [6] Elfaham M M, Eldemerdash U. Advanced analyses of solid waste raw materials from cement plant using dual spectroscopy techniques towards co-processing [J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 111: 338-346.
- [7] Lee H, Maeng H, Kim K, *et al.* Application of

- laser-induced breakdown spectroscopy for real-time detection of contamination particles during the manufacturing process[J]. *Applied Optics*, 2018, 57(12): 3288-3292.
- [8] Yang Y X, Kang J, Wang Y R, *et al.* Super sensitive detection of lead in water by laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced fluorescence technique[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(11): 1130001.
杨宇翔, 康娟, 王亚蕊, 等. 水中铅元素的激光诱导击穿光谱-激光诱导荧光超灵敏检测[J]. *光学学报*, 2017, 37(11): 1130001.
- [9] Shen T T, Kong W W, Liu F, *et al.* Rapid determination of cadmium contamination in lettuce using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Molecules*, 2018, 23(11): 2930.
- [10] Liang D, Du C W, Ma F, *et al.* Degradation of polyacrylate in the outdoor agricultural soil measured by FTIR-PAS and LIBS [J]. *Polymers*, 2018, 10(12): 1296.
- [11] Rao G F, Huang L, Liu M H, *et al.* Origin identification of navel orange based on laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(9): 093003.
饶刚福, 黄林, 刘木华, 等. 基于激光诱导击穿光谱的脐橙产地鉴别[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(9): 093003.
- [12] Singh P, Mal E, Khare A, *et al.* A study of archaeological pottery of Northeast India using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2018, 33: 71-82.
- [13] Lazic V, Vadrucci M, Fantoni R, *et al.* Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for cultural heritage: a comparison with X-ray Fluorescence and Particle Induced X-ray Emission techniques [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 149: 1-14.
- [14] Ewusi-Annan E, Surmick D M, Melikechi N, *et al.* Simulated laser-induced breakdown spectra of graphite and synthetic shergottite glass under Martian conditions[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 148: 31-43.
- [15] Wang Y, Chen A M, Jiang Y F, *et al.* Temperature effect on femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of glass sample[J]. *Physics of Plasmas*, 2017, 24(1): 013301.
- [16] Wang Y, Chen A M, Wang Q Y, *et al.* Influence of distance between focusing lens and target surface on laser-induced Cu plasma temperature [J]. *Physics of Plasmas*, 2018, 25(3): 033302.
- [17] Zehra K, Bashir S, Hassan S A, *et al.* The effect of nature and pressure of ambient environment on laser-induced breakdown spectroscopy and ablation mechanisms of Si [J]. *Laser and Particle Beams*, 2017, 35(3): 492-504.
- [18] Wang J G, Li X L, Wang C, *et al.* Effect of laser wavelength and energy on the detecting of trace elements in steel alloy [J]. *Optik*, 2018, 166: 199-206.
- [19] Golik S S, Ilyin A A, Babiy M Y, *et al.* The influence of laser pulse repetition rate on the intensity of spectral lines in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy of a liquid [J]. *Technical Physics Letters*, 2015, 41(11): 1044-1046.
- [20] Leme F O, Godoi Q, Kiyataka P H M, *et al.* Effect of pulse repetition rate and number of pulses in the analysis of polypropylene and high density polyethylene by nanosecond infrared laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Surface Science*, 2012, 258(8): 3598-3603.
- [21] Zhao S R, Zhao Z W, Wang H L, *et al.* Effect of laser frequency on the laser-induced plasma characteristics [J]. *Metallurgical Analysis*, 2017, 37(6): 9-13.
赵书瑞, 赵志巍, 王华丽, 等. 激光频率对激光诱导等离子体特性的影响 [J]. *冶金分析*, 2017, 37(6): 9-13.
- [22] Chen J Z, Bai J N, Song G J, *et al.* Effects of laser shot frequency on plasma radiation characteristics [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(11): 2916-2919.
陈金忠, 白津宁, 宋广聚, 等. 激光脉冲重复频率对等离子体辐射特性的影响 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(11): 2916-2919.
- [23] 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.