

# 激光与光电子学进展

## 基于激光诱导击穿光谱法的铝合金中 Mg 元素定量分析

丁宇<sup>1,2,3,4\*</sup>, 杨淋玉<sup>1,2,3,4</sup>, 陈靖<sup>1,2,3,4</sup>, 王星雨<sup>1,2,3,4</sup>, 郭晓冉<sup>5</sup>, 徐瑄晨<sup>1,2,3,4</sup>, 赵兴强<sup>1,2,3,4</sup>, 罗勇<sup>1,2,3,4</sup>, 陈文杰<sup>1,2,3,4</sup>

<sup>1</sup>南京信息工程大学自动化学院, 江苏 南京 210044;

<sup>2</sup>南京信息工程大学江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏 南京 210044;

<sup>3</sup>南京信息工程大学江苏省气象能源利用与控制工程技术研究中心, 江苏 南京 210044;

<sup>4</sup>南京信息工程大学江苏省大数据分析技术重点实验室, 江苏 南京 210044;

<sup>5</sup>中国人民解放军 32181 部队, 河北 石家庄 050000

**摘要** Mg 元素能使铝合金获得更好的力学性能并在合金表面形成抗腐蚀的尖晶石膜, 使合金具备较好的抗腐蚀性能, 因此, 探索能快速准确定量分析铝合金中 Mg 元素含量的方法具有重要意义。首先, 基于激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对 17 个铝合金样品中的 Mg 元素进行检测分析。然后, 用 Nd:YAG 激光器作为光源, 分别建立了偏最小二乘(PLS)和随机森林(RF)模型, 并对模型的预测性能进行了分析。实验结果表明, 针对相同的测试集, PLS 模型的相关系数( $R_p^2$ )为 0.6809, 均方根误差(RMSE)为 1.2042; RF 模型的  $R_p^2$  为 0.8571, RMSE 为 1.0918。为了提高 RF 模型的预测性能, 根据变量重要性对输入波长进行筛选。选取变量重要性大于 0.11 的波长点时, 基于变量重要性的 RF 模型  $R_p^2$  为 0.9461, RMSE 为 0.9534, 相比 RF 模型的预测结果,  $R_p^2$  提升了 10.38%, RMSE 降低了 12.68%, 且建模时间减少了 91.67%。

**关键词** 激光光学; 铝合金; 激光诱导击穿光谱; 随机森林; 定量分析

中图分类号 O657.3

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1314006

### Quantitative Analysis of Mg Element in Aluminium Alloy Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Ding Yu<sup>1,2,3,4\*</sup>, Yang Linyu<sup>1,2,3,4</sup>, Chen Jing<sup>1,2,3,4</sup>, Wang Xingyu<sup>1,2,3,4</sup>, Guo Xiaoran<sup>5</sup>, Xu Xuanchen<sup>1,2,3,4</sup>, Zhao Xingqiang<sup>1,2,3,4</sup>, Luo Yong<sup>1,2,3,4</sup>, Chen Wenjie<sup>1,2,3,4</sup>

<sup>1</sup>School of Automation, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, Jiangsu, China;

<sup>2</sup>Jiangsu Collaborative Innovation Center on Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, Jiangsu, China;

<sup>3</sup>Jiangsu Engineering Research Center on Meteorological Energy Using and Control, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, Jiangsu, China;

<sup>4</sup>Jiangsu Key Laboratory of Big Data Analysis Technology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, Jiangsu, China;

<sup>5</sup>The No. 32181<sup>st</sup> Troop of PLA, Shijiazhuang 050000, Hebei, China

**Abstract** Mg element can make the aluminum alloy to obtain better mechanical properties and form a corrosion-resistant spinel film on the surface of the alloy, so that the alloy has better corrosion resistance. Therefore, exploring a method that can quickly and accurately detect the content of magnesium in aluminum alloy quantitatively is of great significance. In this paper, first, the Mg element in 17 aluminum alloy samples is detected and analyzed based on laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology. Then, Nd:YAG laser is used as light source, and the partial least squares (PLS) and random forest (RF) models are respectively established, and the prediction performance of the models is analyzed. The experimental results show that for the same test set, the correlation coefficient ( $R_p^2$ ) of the PLS model is 0.6809, and the root mean square error (RMSE) is 1.2042; the  $R_p^2$  of the RF model is 0.8571 and the RMSE is 1.0918. In order to improve the prediction accuracy of the random forest model, this experiment screened the input variables according to the

收稿日期: 2021-11-08; 修回日期: 2021-11-15; 录用日期: 2021-11-19

基金项目: 国家自然科学基金(62105160)

通信作者: \*dingyuaoi@163.com

importance of the variables. When the wavelength point with variable importance greater than 0.11 is selected,  $R_p^2$  of the RF model based on variable importance is 0.9461, and the RMSE is 0.9534. Compared with the prediction result of the RF model,  $R_p^2$  is increased by 10.38%, RMSE is reduced by 12.68%, and the modeling time is reduced by 91.67%.

**Key words** laser optics; aluminium alloy; laser-induced breakdown spectroscopy; random forests; quantitative analysis

## 1 引言

Al是目前产量最大的有色金属,与国民经济各行业的相关度达到95%<sup>[1]</sup>,但将纯Al作为结构材料时存在力学性能不足等缺点,因此,常用混合合金元素铸造的铝合金代替纯Al。铝合金具有密度低、强度高、耐腐蚀等优点,是现代工业中最常用的经济实用型材料,在汽车制造、航空航天等领域<sup>[2-3]</sup>都有广泛的应用。在铸造铝合金的过程中,加入的合金元素很多,含量也较高,从而对铝合金的力学性能造成影响。其中,Mg元素的加入会使铝合金具有较好的力学性能<sup>[4]</sup>、耐腐蚀能力,但也会导致铝合金的延展性能变差<sup>[5]</sup>。控制合金元素的加入量对铝合金力学性能的提升具有重要意义,因此,需要探索一种能够快速检测铝合金中合金元素含量的方法,为强化铸造铝合金提供理论支持。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种原子发射光谱技术,可以检测识别样品中的化学成分<sup>[6]</sup>,具有检测速度快、不需要对样品进行预处理<sup>[7-9]</sup>等特点,对铝合金铸造过程中添加元素的实时检测具有重要意义。LIBS获得的光谱信号强度与元素含量有一定的相关性<sup>[10-12]</sup>,而铝合金中的元素比较复杂,可通过化学计量学方法对光谱数据进行处理,以提高LIBS方法对Mg元素含量预测的准确性。在LIBS领域,化学计量学方法有着广泛的应用<sup>[13-15]</sup>,如偏最小二乘(PLS)模型和随机森林(RF)模型。Lin等<sup>[16]</sup>结合LIBS技术和化学计量学方法定量测量了海藻基肥料中的多种元素,对测试集中Mg、K、P元素含量测量结果的最小均方根误差(RMSE)分别为1.99、2.03、4.81 mg/g。随机森林(RF)是一种多元分析方法,具有准确率高、不易出现过拟合以及抗噪能力强等优点,Liang等<sup>[17]</sup>构建了一种基于LIBS数据融合RF的新策略,用于复方丹参的分类和鉴别。结果表明,基于变量重要性选择的LIBS和红外吸收光谱法(LIBS-IR)融合数据的RF判别模型对复方丹参质量分析的预测性能最佳,测试集的灵敏度为0.9333,特异性为0.9667,准确度为0.9619。

目前对铝合金中元素的定量分析探究中,LIBS技术得到广泛应用,如:张大成等<sup>[18]</sup>结合LIBS技术研究了不同距离下铝合金中Pb、Fe、Ni三种元素的定量分析标定曲线,在5~20 m的测量距离下,三种元素定标曲线的相关性系数均高于0.97;赵小侠等<sup>[19]</sup>采用LIBS技术对铝合金中的Fe元素进行了定量检测,建立了Fe元素的标准曲线,计算得到Fe元素质量分数

的探测限为0.0779%;Hegazy等<sup>[20]</sup>利用LIBS技术定量检测了铝合金中的Cu、Si、Mn和Cr元素,结果表明,Cu、Si、Mn和Cr元素的检测限(LOD)较对比方法分别降低了83.8%、49%、84.3%和45%;Gomba等<sup>[21]</sup>基于LIBS技术对铝锂合金中的Li元素含量进行定量分析,对Li元素质量分数的测定值低至 $300 \times 10^{-6}$ ~ $400 \times 10^{-6}$ 。这些研究大多基于LIBS和标准曲线法<sup>[22]</sup>或自由定标法<sup>[23]</sup>,而标准曲线在分析复杂样品中元素时选取的信号强度可能被其他元素影响,自由标定法成立的条件比较苛刻,对检测设备的要求也较高。因此,本文基于LIBS技术,探索了PLS、RF以及基于变量重要性的RF(VI-RF)方法在铝合金中元素定量分析领域中应用的可行性。

## 2 方法介绍

### 2.1 偏最小二乘方法

PLS方法是LIBS技术中使用频率最高的方法,相比其他多元回归方法,该方法对自变量和样本数量不做要求的特质,使其能解决样品数量点过少的回归问题或变量之间存在多重相关性的问题。此外,PLS方法能利用独特的权重计算方式,从输入数据中提取出有效数据,消除基体效应、光谱干扰等因素的影响<sup>[24]</sup>。

### 2.2 随机森林方法

RF方法是一种机器学习方法,主要通过随机选择的训练样本和变量子集产生大量的决策树,然后利用这些决策树对结果进行预测,从而避免过拟合现象的出现<sup>[17,25]</sup>。RF回归中需要选择两个重要的模型参数,分别为决策树的数量 $n_{tree}$ 以及随机变量的数量 $m_{try}$ 。模型的稳定性可以通过优化 $n_{tree}$ 提高,模型的精确度可以通过优化 $m_{try}$ 提升。实验中设置的参数: $n_{tree}$ 为200, $m_{try}$ 为 $d/2$ (整数), $d$ 为全谱波长的点数。根据变量重要性选择输入变量时, $m_{try}$ 会随输入模型变量数的变化而变化。

## 3 实验部分

### 3.1 实验装置

实验搭建的平台如图1所示。用灯泵浦电调Q纳秒Nd:YAG激光器(Beamtech China,Dawa-200)作为激发装置,该激光器的最大基频能量为200 mJ,波长为1064 nm,工作频率为1 Hz。实际中设置的脉冲能量为60 mJ,光谱积分时间为1.05 ms,延时时间为3  $\mu$ s。激光器发出高能量的激光脉冲,经过笼式光路系统反射聚焦到样品表面,对样品表面进行烧蚀产生

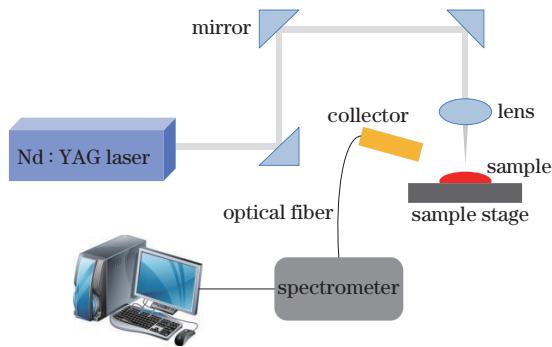


图 1 实验装置

Fig. 1 Experimental setup

等离子体, 等离子体辐射的光谱信号由光纤传输至光谱仪(Avantes, Ava Spec-ULS2048-2-USB2), 最终生成在 198~425 nm 范围内的光谱, 全谱共 4096 个点数。

### 3.2 实验样品

实验中共使用了 17 个铝合金样品, 均为 50 mm×50 mm×10 mm 的长方体。随机选取 5 个样品作为测试集, 将剩余 12 个样品作为训练集, 各样品中镁元素的质量分数如表 1 所示。其中,\* 表示测试集中的样品。光谱信号采集过程中, 每个样品均随机选取了 20 个点进行光谱采集, 为了降低实验设备参数波动、样品成分不均匀等因素对 LIBS 信号采集的影响, 对每个点都进行连续 3 次的脉冲激发, 将 3 发脉冲获得的信号平均后作为该样品的 1 条光谱, 每个样品最终得到 20 条光谱。为了进一步降低实验条件波动带来的

表 1 铝合金样品中的 Mg 元素的质量分数

Table 1 Mass fraction of Mg element in aluminum alloy samples

Serial number	Brand of sample	Mass fraction
1	1060	0.030
2	2A16	0.050
3*	3A21	0.050
4	1050	0.050
5	3002	0.125
6*	2A11	0.600
7	6063	0.675
8	6082	0.900
9*	6061	1.000
10	2A12	1.500
11	2024	1.500
12*	5052	2.500
13	7075	2.500
14	5754	3.100
15*	5083	4.450
16	5A05	5.150
17	5A06	6.300

影响, 后续数据处理中将 20 条光谱继续平均为 1 条, 即每个样品获得 1 条光谱。

## 4 结果与讨论

### 4.1 定性分析

在 LIBS 的数据分析中, 所得光谱的特征峰与元素种类存在联系。将实验采集的所有光谱进行平均, 结果如图 2 所示。参照美国国家标准与技术研究所(NIST)数据库可以发现, 在 279.55 nm、285.21 nm 处 Mg 元素的特征谱线较强。此外, 光谱图中不仅包含大量的主要成分元素信息, 还包含部分干扰信息, 因此需要对光谱进行筛选。

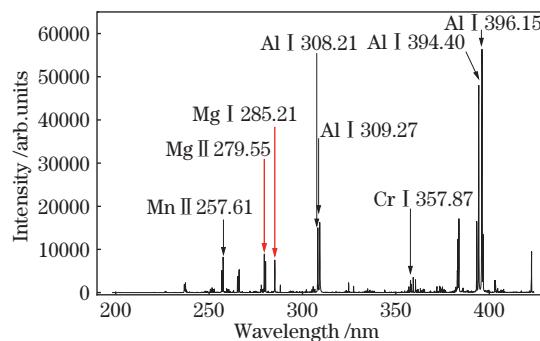


图 2 铝合金样品的光谱

Fig. 2 Spectra of aluminium alloy samples

### 4.2 不同模型的预测性能

#### 4.2.1 PLS 模型的预测性能

利用铝合金样品的全光谱建立 PLS 模型, 以分析样品中 Mg 元素的含量。在 LIBS 测得光谱数据之后, 将全部的 4096 个变量数据全部导入 PLS 中建立数据模型。其中, 影响 PLS 模型预测性能最重要的参数为最佳潜变量(LV)。为了获得最佳的预测效果, 使用交叉验证对最佳潜变量进行优化后, 最终选取的 LV 为 7。用优化后的 PLS 模型对测试集进行预测, 预测结果如图 3 所示。可以发现: 对于训练集, Mg 元素质量分数预测结果的相关系数( $R^2_c$ )为 0.9974, 均方根误差( $R_{MSE}^c$ )

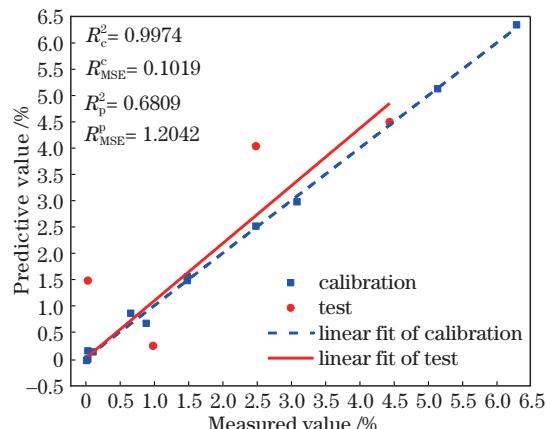


图 3 PLS 模型对 Mg 元素的预测结果

Fig. 3 Prediction results of Mg element by PLS model

为 0.1019; 对于测试集, Mg 元素质量分数预测结果的相关系数 ( $R_p^2$ ) 为 0.6809, 均方根误差  $R_{MSE}^p$  为 1.2042。这表明该模型对测试集预测结果的相关性较弱, 且预测的元素质量分数与真实质量分数的误差较大, 原因可能是铝合金样品的光谱中掺杂了过多的干扰信息。

#### 4.2.2 RF 模型的预测性能

将 4096 个光谱点的全谱信息作为输入, 建立 RF 模型, 模型的预测结果如图 4 所示。其中, 测试集预测结果的  $R_p^2$  为 0.8571,  $R_{MSE}^p$  为 1.0918。

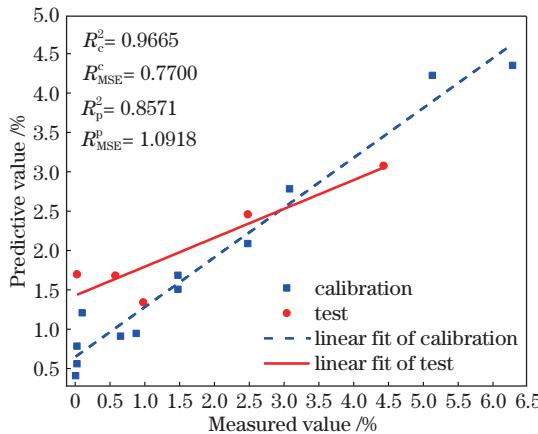


图 4 RF 模型对 Mg 元素的预测结果

Fig. 4 Prediction results of Mg element by RF model

综上所述, 相比 PLS 模型, 由全谱数据建立的 RF 模型对测试集的  $R_p^2$  提升了 25.88%,  $R_{MSE}^p$  降低了 9.33%, 但仍然不够理想。原因可能是 LIBS 获得的光谱数据不但包含各元素的特征谱线, 还存在大量干扰信息, 影响了 RF 的建模效果。因此, 通过考察各变量对建模结果的贡献度, 建立变量重要性分布趋势, 并基于不同的变量重要性阈值对光谱数据进行筛选, 以进一步提高模型的预测性能。

一般情况下, 变量的重要性越大, 表明其对建模的贡献度越高。图 5 为全谱变量的重要性分布, 可以发现, 实验中各变量的重要性程度主要分布在 0~0.8 之

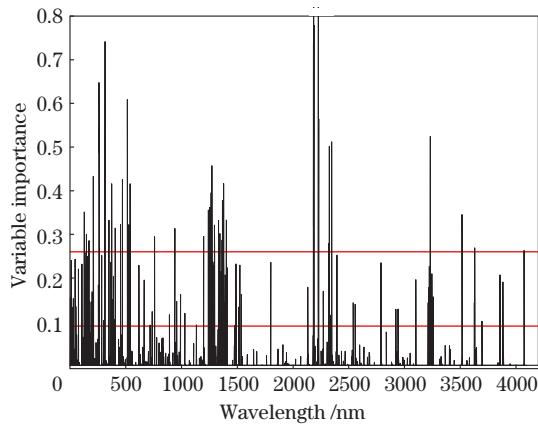


图 5 全谱变量的重要性分布

Fig. 5 Importance distribution of full-spectrum variables

间, 为了剔除干扰数据, 同时保留足够数量的光谱点, 使模型的预测性能得到有效提升, 从 0.09~0.26 范围内每间隔 0.01 选择一个阈值建立模型进行对比, 结果如图 6 所示。可以发现, 在重要性值大于 0.11 时,  $R_p^2$  取得最大值, 且  $R_{MSE}^p$  值最小, 因此, 选取阈值 0.11 为变量重要性优化的最终结果。该阈值下, 共筛选出 135 个特征波长点。

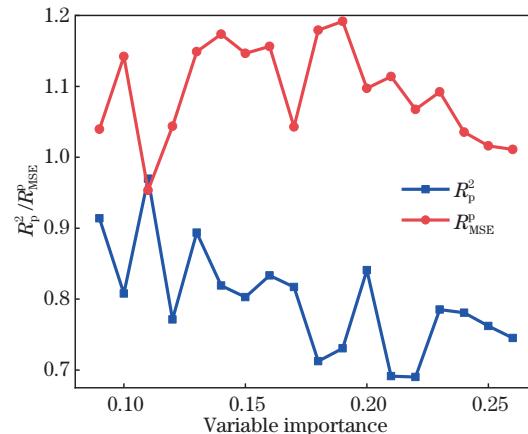


图 6 RF 模型的重要性选择

Fig. 6 Importance selection of RF model

利用筛选出的 135 个光谱点建立 VI-RF 模型, 该模型的预测结果如图 7 所示。可以发现, 测试集中 Mg 元素质量分数的  $R_p^2$  为 0.9461,  $R_{MSE}^p$  为 0.9534, 预测结果的相关性提升了 10.38%,  $R_{MSE}^p$  下降了 12.68%, 这表明模型的预测性能有进一步提升。

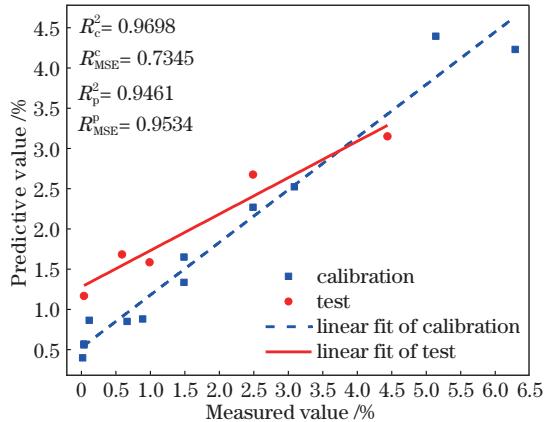


图 7 VI-RF 模型对 Mg 元素的预测结果

Fig. 7 Prediction results of Mg element by VI-RF model

#### 4.3 模型的预测性能

表 2 为 PLS 模型、RF 模型以及 VI-RF 模型的性能对比。可以发现: 对于 Mg 元素的质量分数, PLS 模型的  $R_p^2$  为 0.6809,  $R_{MSE}^p$  为 1.2042; RF 模型的  $R_p^2$  为 0.8571,  $R_{MSE}^p$  为 1.0918, 相比 PLS 模型在预测性能上有一定提升。经过变量选择后, VI-RF 模型的  $R_p^2$  从 0.8571 提升至 0.9461,  $R_{MSE}^p$  由 1.0918 降至 0.9534。此外, VI-RF 模型相较于 RF 模型, 建模变量的数量由

表 2 不同模型的预测性能  
Table 2 Prediction performance of different models

Model	Test set			Modeling time / s
	$R_p^2$	$R_{MSE}^p$	Number of variables	
PLS	0.6809	1.2042	4096	0.23
RF	0.8571	1.0918	4096	0.36
VI-RF	0.9461	0.9534	135	0.03

4096 减少至 135, 建模时间从 0.36 s 缩短至 0.03 s, 建模效率提升了 91.67%。总体来看, VI-RF 模型的预测性能优于 PLS 以及 RF 模型, 且 VI-RF 在建模效率上有明显优势。

## 5 结 论

以 LIBS 技术为基础定量分析了铝合金中的 Mg 元素, 分别用 PLS、RF 以及 VI-RF 模型对铝合金样品中的 Mg 元素含量进行预测。实验结果表明: 利用全谱建模的 PLS 模型对测试集的  $R_p^2$  为 0.6809,  $R_{MSE}^p$  为 1.2042; 同样利用全光谱建模的 RF 模型,  $R_p^2$  提升至 0.8571,  $R_{MSE}^p$  减小为 1.0918。为了进一步提升 RF 模型的预测性能, 根据变量重要性对模型输入的光谱点进行了筛选, 将输入变量从 4096 个减少至 135 个, 相较于 RF 模型, 筛选变量后模型的建模时间从 0.36 s 缩短至 0.03 s, 效率提升了 91.67%; 测试集的  $R_p^2$  从 0.8571 提升至 0.9461, 提升了 10.38%;  $R_{MSE}^p$  由 1.0918 降至 0.9534, 降低了 12.68%。综合来看, VI-RF 模型的预测性能相较于 PLS 与 RF 模型更好。该方法为铝合金铸造过程中 Mg 元素的实时检测提供了一种有效且快速的方法。

## 参 考 文 献

- [1] 邓运来, 张新明. 铝及铝合金材料进展[J]. 中国有色金属学报, 2019, 29(9): 2115-2141.  
Deng Y L, Zhang X M. Development of aluminium and aluminium alloy[J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2019, 29(9): 2115-2141.
- [2] Choi M, Wu C B, Kim J W. Numerical optimization of the welding sequence for mitigating welding deformation in aluminum pipe structures by using a genetic algorithm [J]. International Journal of Precision Engineering and Manufacturing, 2020, 21(12): 2323-2333.
- [3] Kablov E N, Antipov V V, Oglodkova J S, et al. Development and application prospects of aluminum-lithium alloys in aircraft and space technology[J]. Metallurgist, 2021, 65(1/2): 72-81.
- [4] Jiang W M, Fan Z T, Dai Y C, et al. Effects of rare earth elements addition on microstructures, tensile properties and fractography of A357 alloy[J]. Materials Science and Engineering: A, 2014, 597: 237-244.
- [5] Wagner J, Hagenlocher C, Hummel M, et al. Synchrotron X-ray analysis of the influence of the magnesium content on the absorptance during full-penetration laser welding of aluminum[J]. Metals, 2021, 11(5): 797.
- [6] Fortes F J, Moros J, Lucena P, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(2): 640-669.
- [7] Deng F, Ding Y, Chen Y J, et al. Quantitative analysis of the content of nitrogen and sulfur in coal based on laser-induced breakdown spectroscopy: effects of variable selection[J]. Plasma Science and Technology, 2020, 22(7): 074005.
- [8] Lin Z Y, Ji L F, Hong M H. Enhancement of femtosecond laser-induced surface ablation via temporal overlapping double-pulse irradiation[J]. Photonics Research, 2020, 8(3): 271-278.
- [9] Hu M Y, Peng J S, Niu S, et al. Plasma-grating-induced breakdown spectroscopy[J]. Advanced Photonics, 2020, 2: 065001.
- [10] Ding Y, Zhang W, Zhao X Q, et al. A hybrid random forest method fusing wavelet transform and variable importance for the quantitative analysis of K in potassic salt ore using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35(6): 1131-1138.
- [11] 朱绍农, 丁宇, 陈雨娟, 等. LIBS 与变量选择 PLS 结合的含油土壤中 Cu, Ni 定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(12): 3812-3817.  
Zhu S N, Ding Y, Chen Y J, et al. Quantitative analysis of Cu and Ni in oil-contaminated soil by LIBS combined with variable selection method and PLS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(12): 3812-3817.
- [12] Zhao N, Li J M, Ma Q X, et al. Periphery excitation of laser-induced CN fluorescence in plasma using laser-induced breakdown spectroscopy for carbon detection[J]. Chinese Optics Letters, 2020, 18(8): 083001.
- [13] Ruan F Q, Qi J, Yan C H, et al. Quantitative detection of harmful elements in alloy steel by LIBS technique and sequential backward selection-random forest (SBS-RF) [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(11): 2194-2199.
- [14] Ji H W, Ding Y, Zhang L W, et al. Review of aerosol analysis by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2021, 56(3): 193-220.
- [15] Zhang T L, Yan C H, Qi J, et al. Classification and discrimination of coal ash by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with advanced chemometric methods[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(10): 1960-1965.
- [16] Lin Q Y, Yin P K, Duan Y X, et al. Quantitative multiple-element simultaneous analysis of seaweed fertilizer by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Optics Express, 2020, 28(10): 14198-14208.
- [17] Liang J, Li M G, Du Y, et al. Data fusion of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and infrared spectroscopy (IR) coupled with random forest (RF) for the classification and discrimination of compound salvia miltiorrhiza[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory

- Systems, 2020, 207: 104179.
- [18] 张大成, 冯中琦, 李小刚, 等. 远程激光诱导击穿光谱定量分析铝合金中的微量元素[J]. 光子学报, 2018, 47(8): 0847010.  
Zhang D C, Feng Z Q, Li X G, et al. Quantitative analysis of aluminium alloy with remote laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(8): 0847010.
- [19] 赵小侠, 罗文峰, 王红英, 等. 基于 LIBS 技术铝合金中铁元素的定量分析[J]. 红外与激光工程, 2015, 44(1): 96-101.  
Zhao X X, Luo W F, Wang H Y, et al. Quantitative analysis of the element iron in aluminum alloy using LIBS [J]. Infrared and Laser Engineering, 2015, 44(1): 96-101.
- [20] Hegazy H, Abdel-Wahab E A, Abdel-Rahim F M, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy: technique, new features, and detection limits of trace elements in Al base alloy[J]. Applied Physics B, 2014, 115(2): 173-183.
- [21] Gomba J M, D'Angelo C, Bertuccelli D, et al. Spectroscopic characterization of laser induced breakdown in aluminium-lithium alloy samples for quantitative determination of traces[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 695-705.
- [22] 孙兰香, 于海斌. 利用激光诱导击穿光谱对铝合金成分进行多元素同时定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(12): 3375-3378.  
Sun L X, Yu H B. Simultaneous quantitative analysis of multielements in Al alloy samples by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(12): 3375-3378.
- [23] 丁宇, 熊雄, 赵兴强. 基于内标法的钢铁中硫和磷激光诱导击穿光谱定量分析[J]. 光子学报, 2018, 47(8): 0847011.  
Ding Y, Xiong X, Zhao X Q. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy of P and S in steel sample based on internal standard method[J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(8): 0847011.
- [24] Zhang W, Zhou R, Yang P, et al. Determination of chlorine with radical emission using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with partial least square regression[J]. Talanta, 2019, 198: 93-96.
- [25] Liu K, Tian D, Xu H Y, et al. Quantitative analysis of toxic elements in polypropylene (PP) via laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with random forest regression based on variable importance (VI-RFR) [J]. Analytical Methods, 2019, 11(37): 4769-4774.