

激光与光电子学进展

激光透射探针用于液相激光诱导击穿光谱全过程 诊断及光谱校正

盛绍辉, 薛博洋, 王章军*, 陈超, 李先欣, 于洋, 张锋, 潘新, 庄全风, 李辉, 王秀芬

齐鲁工业大学(山东省科学院)山东省科学院海洋仪器仪表研究所, 山东 青岛 266100

摘要 液体环境中激光诱导击穿光谱(LIBS)包含等离子体辐射和膨胀、冲击波传输及气泡演化等过程,对其进行全过程时间分辨观测有助于理解液相LIBS物-化过程,并提高LIBS分析性能。为此,采用激光透射探针(LBTP)测量方法,通过连续氦氖激光器和光电探测器相结合,实现对单次LIBS过程中激光/等离子体辐射与冲击波/气泡演化的全过程时间分辨诊断。在不同激光脉冲能量激发下,比较同步采集的LBTP信号与LIBS信号,证明了LBTP信号负峰面积与LIBS特征峰面积之间存在较强的相关性($R^2 > 0.99$)。在此基础上,对于不同浓度的碱金属离子水溶液,利用偏最小二乘回归(PLSR)法建立了LBTP信号对光谱特征峰面积相对偏差的回归模型,实现了LIBS信号波动校正。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 液体环境; 激光透射探针; 光谱校正

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP220484

Overall Temporal Diagnostic and Spectral Normalization of Liquid Phase Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using Laser-Beam-Transmission Probe

Sheng Shaohui, Xue Boyang, Wang Zhangjun*, Chen Chao, Li Xianxin, Yu Yang,
Zhang Feng, Pan Xin, Zhuang Quanfeng, Li Hui, Wang Xiufen

*Institute of Oceanographic Instrumentation, Shandong Academy of Sciences, Qilu University of Technology
(Shandong Academy of Sciences), Qingdao 266100, Shandong, China*

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) inside liquids is accompanied by the emission and expansion of plasma, propagation of intense shockwaves, and growth of cavitation bubbles. A comprehensive time-resolved observation of these processes is essential to reveal the underlying physiochemical mechanism and improve the analytical performance of LIBS in liquids. In this work, by using a laser-beam-transmission probe (LBTP), a continuous wave He-Ne laser coupled with a photodiode are utilized to simultaneously record the transmission signals from the shockwave and bubble as well as the emission signals from the laser pulse and plasma during an individual LIBS event. Under the excitation of different laser pulse energies, the negative peak of the LBTP signal is proportional to the peak area of LIBS spectra with a relatively high correlation coefficient ($R^2 > 0.99$). On the basis of this approach, for aqueous alkali metal solutions with different concentrations, the regression model of LBTP signal to the relative deviation of spectral characteristic peak area is established by using partial least square regression (PLSR), and the LIBS spectral normalization is realized.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; liquid environment; laser-beam-transmission probe; spectral normalization

收稿日期: 2022-01-10; 修回日期: 2022-02-02; 录用日期: 2022-02-18; 网络首发日期: 2022-02-28

基金项目: 山东省自然科学基金(ZR2021QF015)、山东省科学院海洋仪器仪表研究所培养基金(HYPY202103)、山东省重点研发计划(2020CXGC010104)

通信作者: *zhangjun.wang@hotmail.com

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是利用高能量脉冲激光对物质进行加热蒸发、原子化、光激发,并通过等离子体辐射光进行元素组分分析的一种原子发射光谱技术^[1]。LIBS技术具有无需样品预处理、多元素同时分析、实时-原位-非接触探测等优势,在液相样品元素分析中具有良好的应用前景,如工业污水在线检测^[2]、深海热液喷口区域原位探测^[3-6]、液体环境纳米材料合成^[7]等。

然而,在液体介质中,激光诱导等离子体(LIP)形成、激发和辐射效率较低。液体中的悬浮颗粒、微气泡等会影响激光传输并发生多点击穿,产生离散、不规则的等离子体^[8];初始产生的等离子体具有高温(几千开尔文)、高压(几百个大气压)的特性,以超声波的速度($\sim 10^5$ cm/s)向外传播;等离子体压缩周围液体,并产生冲击波,压力可达 10 kbar;除冲击波外,高温等离子体加热周围液体,使液体蒸发而形成蒸气薄层,蒸气向外绝热膨胀而形成空化气泡;激光诱导气泡可以持续多次膨胀-塌缩的振荡过程,其寿命可达到毫秒量级^[9]。可见,液相激光诱导击穿的物理过程非常复杂,脉冲与脉冲之间的重复性较差^[10]。

为了研究液相等离子体、冲击波和气泡在时间/空间尺度上的“产生-演化-湮灭”过程,需要结合多种诊断方法,包括时间-空间分辨光谱探测、等离子体快速成像、投影/纹影成像等。Tamura等^[11]曾采用两台增强型电荷耦合器件(ICCD)同步观测不同脉宽激光诱导的早期等离子体和气泡演化过程,因ICCD相机体积较大且价格昂贵,不适用于液相LIBS原位探测。此外,上述诊断方法通常需要采集多个击穿事件的不同时间窗口进行拼接,才能获取液体击穿的整个演化过程,故其测量准确性将受到脉冲与脉冲之间波动的影响。Matsumoto等^[12]采用激光透射探针(LBTP)测量方法比较了长/短脉冲激光诱导的水下固体击穿过程。该LBTP测量方法可以在单个击穿事件中获取气泡的全部振荡过程,具有测量快速、准确的优势,但尚未被应用于液体介质击穿全过程诊断。针对液相LIBS稳定性差的问题,Li等^[13]采用ICCD同步拍摄的等离子体图像信号实现了对LIBS波动性的校正;Huang等^[14]则采用水听器同步测量了水下冲击波传输的声信号,并将其用于LIBS波动校正,有效提升了水下LIBS探测的稳定性。基于LBTP测量方法,有望同时获得液相击穿中激光脉冲和等离子体辐射、冲击波和气泡振荡的全过程信息,然而LBTP信号与LIBS信号的相关性及其用于光谱校正的可行性尚未得到研究。

为了研究LBTP测量方法用于液相LIBS全过程诊断和辅助LIBS信号校正的可行性,本文以金属离子的水溶液样品为例,采集LIBS和LBTP信号同步数据,分析LIBS特征峰和LBTP信号特征,并研究两者

随激光脉冲能量的变化及其相关性,最后利用LBTP信号对LIBS信号进行校正。

2 实验与仪器

2.1 液相激光诱导击穿发生装置

实验装置如图1(a)所示。实验中采用一台调Q型Nd:YAG激光器(Laser 1, Continuum, Inlite II),其输出波长为1064 nm,泵浦频率为10 Hz。在激光传输光路中,利用半波片(HWP)和偏振分光棱镜(GP)组合,实现对激光脉冲能量的精确调节。该1064 nm脉冲激光束由一个消色差双胶合透镜(DL, $f_{DL}=25$ mm)聚焦到石英样品池(5 cm×5 cm×5 cm,壁厚2 mm)中,在水中传输15 mm后到达焦点位置,估算衍射极限束腰直径约为50 μ m。通过调节激光脉冲能量超过水溶液击穿阈值,1064 nm激光可在焦点附近诱导产生等离子体,并伴随冲击波传播和空化气泡膨胀。

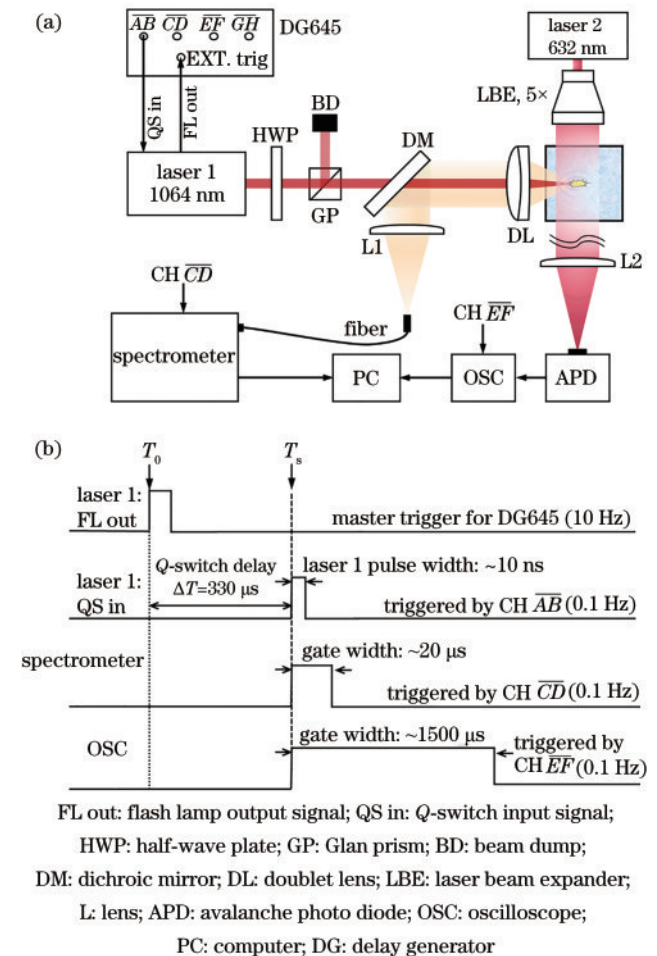


图1 液相LIBS-激光束透射联合探测。(a) 实验装置图;(b) 时序控制图

Fig. 1 Liquid phase LIBS and laser-beam-transmission, combined detection. (a) Experimental setup; (b) timing sequences

2.2 LIBS与LBTP测量装置

对于液相激光诱导等离子体辐射光,采用同一DL

进行后向 (Coaxial) 收集, 收集信号经二向色片 (DM) 反射并由一石英平凸透镜 L1 ($f_1 = 75 \text{ mm}$) 耦合到光纤中 (Ocean Optics, QP600-2-UV-VIS, $600 \mu\text{m}$)。实验中光谱记录由一台小型光纤光谱仪 (AvaSpec-ULS4096CL-EVO) 完成, 其光谱测量范围为 $307 \sim 840 \text{ nm}$, 光谱分辨率为 $0.30 \sim 0.36 \text{ nm}$ 。与此同时, 采用 LBTP 测量方法, 由一束连续氩氦激光 (Laser 2, 632.8 nm) 作为照明光源, 同步测量液相激光诱导击穿的动力学演化信息。该 632 nm 连续激光经 5 倍扩束 (LBE) 后, 从垂直于 1064 nm 激光光轴方向照亮整个激光诱导水体击穿区域。在 632 nm 激光穿过水下击穿点并传输约 2 m 距离处, 采用另一石英平凸透镜 L2 ($f_2 = 75 \text{ mm}$) 收集激光脉冲和等离子体辐射及 632 nm 透射光, 再聚焦至一个雪崩光电二极管 (APD, Thorlabs, APD430A/M) 中进行探测。光电二极管采集的参考信号由一台带宽为 100 MHz 、采样率为 2.5 GS/s 的示波器 (OSC, Tektronix, MDO3014) 进行记录并存储。

2.3 实验系统时序控制

为了同步采集液相 LIBS 和 LBTP 信号, 需要对激光器和各探测器进行精准的时序控制, 如图 1(b) 所示。实验中, 采用 1064 nm 脉冲激光器的泵浦输出作为起始信号, 输入数字延时信号发生器 (DG645, Stanford Research Systems), 再由 DG645 对 1064 nm 脉冲激光器调 Q、光谱仪和示波器进行外触发同步控制。其中, 由通道 \overline{AB} 在延时 $330 \mu\text{s}$ 后触发 1064 nm 激

光器调 Q 开关使之出射激光脉冲, 并由通道 \overline{CD} 、通道 \overline{EF} 分别触发光谱仪和示波器启动数据采集。将光谱仪和示波器的采集门宽分别设置为 $20 \mu\text{s}$ 和 $1500 \mu\text{s}$, 以覆盖单次等离子体辐射和冲击波/气泡振荡的完整演化周期。为了实现脉冲与脉冲之间 LIBS 和 LBTP 信号的同步采集、存储, 采用 DG645 进行分频设置, 将实验系统的整体工作频率由 10 Hz 降为 0.1 Hz 。

2.4 实验样品

实验所用样品为实验室制备的质量浓度为 $50 \mu\text{g/mL}$ 的 Na^+ 、 Li^+ 和 K^+ 混合水溶液。此外, 另配置质量浓度范围为 $50 \sim 600 \mu\text{g/mL}$ 且具有一定质量浓度梯度的 Na^+ 、 Li^+ 、 K^+ 混合水溶液, 用于验证 LBTP 信号辅助液相 LIBS 定量分析方法。此处, 配置标准溶液所用的化合物均为金属氯化物, 溶剂为去离子水。

3 实验结果与分析

3.1 液相 LIBS 与 LBTP 典型信号

基于上述液相 LIBS 与 LBTP 联合探测方法, 可同步获得同一激光脉冲作用下的 LIBS 和透射测量参考信号。在相同实验条件下 (水溶液中含质量浓度为 $50 \mu\text{g/mL}$ 的 Na^+ 、 Li^+ 和 K^+ , 激光脉冲能量为 22.3 mJ) 采集了 100 组 LIBS 和透射测量参考信号, 从中随机挑选了 5 组进行比较^[8], 如图 2 所示。LIBS 信号和透射测量参考信号的采集门宽分别为 $20 \mu\text{s}$ 和 $1500 \mu\text{s}$, 可分别覆盖水下激光诱导等离子体辐射寿命和冲击波、气泡的衰荡时间^[15]。

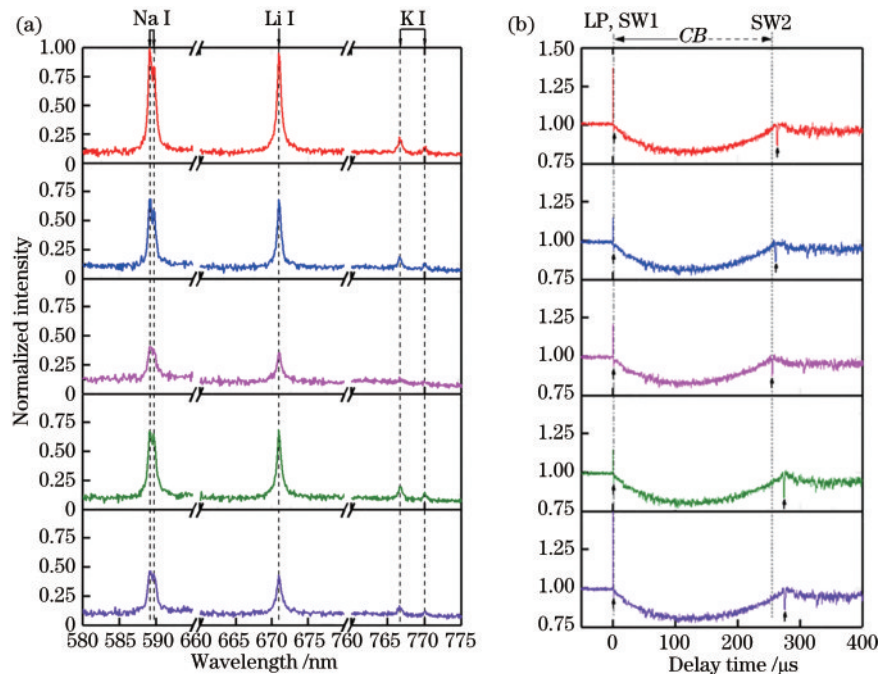


图 2 典型的 5 组水下 LIBS 信号及同一脉冲条件下对应的 LBTP 参考信号

Fig. 2 Typical five couples of LIBS signals and corresponding LBTP signals taken under same laser shot

图 2(a) 为采用多项式拟合法去除轫致辐射和三体复合辐射^[1]连续背景后的光谱图。从图中给出的分

段光谱中, 可以清晰地识别出水中溶解金属离子 Na^+ 、 Li^+ 和 K^+ 的原子特征辐射谱线, 分别为 $\text{Na I } 589.0/$

589.6 nm (0→2.1 eV)、Li I 670.8 nm (0→1.8 eV) 及 K I 766.5/769.9 nm (0→1.6 eV)。由于这几条特征谱线的原子跃迁下能级均为基态,且在液相环境中等离子体电子密度较高,故存在不同程度的谱线自吸收现象^[16]。对比 5 组不同激光脉冲作用下的 LIBS 信号,可以看出水下 LIBS 稳定性较差^[10],存在脉冲与脉冲之间的光谱波动,如特征峰强度、特征峰展宽、同一元素不同能级之间的特征峰比值均随激光脉冲而变化。

图 2(b) 为左侧 LIBS 信号对应脉冲激发下同步采集得到的透射测量参考信号。根据高能量激光脉冲 (Laser 1) 出射前所测量的背景信号电压,对后续的水下激光诱导击穿事件的透射测量参考信号进行了归一化。图 2(b) 中的零时刻 ($t=0$) 对应于高能量激光脉冲开始作用的时间。在液体环境中,激光脉冲能量达到水溶液击穿阈值后,初始种子电子吸收激光能量逐渐形成雪崩电离^[17],由此产生等离子体辐射;随着等离子体的产生,其内部的高温、高压条件驱使它向外膨胀,将诱导产生冲击波;而随着等离子体逐渐加热周围液体,将导致液体蒸发而进一步形成气泡空腔^[15]。如图 2(b) 所示,位于 $t=0$ 时刻的正峰为激光脉冲和激光诱导等离子体的总辐射之和 (LP),位于 $t=0$ 附近的负峰则为等离子体向外膨胀驱动生成的第一次冲击波 (SW1)。虽然光电探测器 [图 1(a) 中 APD] 距离激光光轴和水下击穿点较远 (~ 2 m, 收集立体角 ~ 0.13 mrad), 但仍可以探测到较强的 1064 nm 激光和等离子体辐射。随后 ($t > 2 \mu\text{s}$), 透射参考信号出现一个较宽的负峰 ($T_{CB} \sim 250 \sim 300 \mu\text{s}$), 此为水下激光诱导击穿产生的第一次气泡振荡过程 (膨胀和收缩), 并随其气泡破裂再膨胀, 产生第二次冲击波辐射 [SW2, 如图 2(b) 中箭头所示]。在此之后, LBTP 测量信号尚未恢复到 1.0, 对应激光诱导气泡的多次振荡过程, 可持续至等离子体产生后 1300 μs (图 2 中未展示)。由此可见, 在单次激光脉冲时间内, 利用 LBTP 测量方法可以快速获取水下激光诱导击穿全过程信息, 包括激光脉冲和等离子体的辐射过程、冲击波和气泡的动力学演化过程。由图 2 中不同脉冲作用下的 LIBS 和透射测量信号, 可初步推测光谱和参考信号之间存在一定相关性。

3.2 液相 LIBS 与 LBTP 信号的激光能量响应

根据液相 LIBS 的动态击穿模型^[15], 水溶液中激光诱导击穿过程受入射激光脉冲能量的影响较大。实验中, 利用 1064 nm 激光 HWP 和 GP 组合, 可对入射激光脉冲能量进行精确调节。考虑到水体对 1064 nm 波长激光的衰减作用 [$E_l = E_0 e^{-0.147 \text{ cm}^{-1} \times l \text{ cm}}$], 本文中激光在水中的传输距离为 $l = 1.5$ cm, 计算得到焦点处激光脉冲能量 E_l 的范围为 0~22.3 mJ。在不同激光脉冲能量下, 对含有质量浓度为 50 $\mu\text{g/mL}$ 的 Na^+ 、 Li^+ 和 K^+ 的标准样品水溶液, 分别采集了 1000 组同步 LIBS 和 LBTP 测量信号。当入射激

光脉冲能量低于水溶液击穿阈值时, 水体击穿尚未发生, 其 LIBS 信号和 LBTP 信号多为背景噪声; 当激光脉冲能量逐渐增大至击穿阈值时, 水体击穿开始发生, 对应的 LIBS 信号出现元素特征峰, 而 LBTP 信号出现冲击波及气泡振荡等特征。已有研究表明, LIBS 特征峰强度可以用于筛选水体击穿事件并估算击穿概率^[15,17]。在此基础上, 本文分别提取了 LIBS 特征峰面积和 LBTP 信号负峰面积, 根据数据直方图分布设置了合理的阈值进行击穿事件筛选, 由此估算得到不同能量下水溶液击穿概率。如图 3 所示, 由 LIBS 和 LBTP 信号得到的击穿概率随激光脉冲能量变化曲线趋于一致。利用 Sigmoidal 方程 ($P_{BP} = \frac{a}{1 + e^{-(E - E_{th})}}$, P_{BP} 为击穿概率, E_{th} 为 50% 击穿概率对应的阈值能量) 对图中两组能量响应关系进行拟合, 可以得到该实验条件下的水溶液击穿阈值能量 E_{th} 均为 11.0 mJ。由此证明, 采用激光透射快速测量方法获得的参考信号也可用于诊断水下激光诱导击穿事件的发生情况。

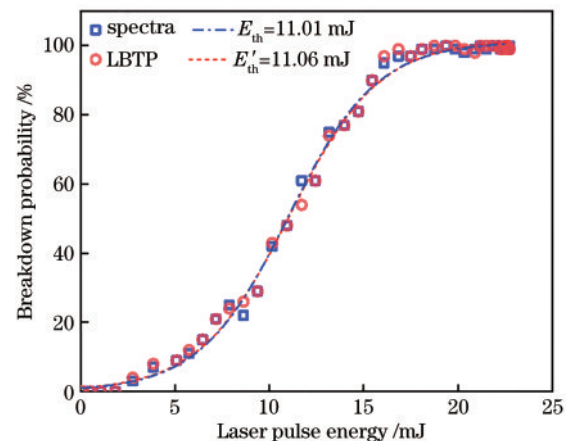


图 3 利用 LIBS 信号 (方形、点划线) 和 LBTP 参考信号 (圆形、短虚线) 计算的水下击穿概率随激光脉冲能量的变化 (S 型生长曲线拟合)

Fig. 3 Breakdown probability as a function of laser pulse energy obtained by using LIBS data (squares, dash-dot line) and LBTP data (circles, short-dash line). Data are fitted with a Sigmoidal curve

为了研究水下 LIBS 和 LBTP 信号强度随入射激光脉冲能量的变化, 选取击穿概率在 40%~100% 之间对应的 10 个激光脉冲能量, 包括低于击穿阈值 (< 11.0 mJ)、等于击穿阈值 (~ 11.0 mJ) 及超阈值条件 (> 11.0 mJ), 分别采集了 100 组同步 LIBS 和 LBTP 测量信号 (50 $\mu\text{g/mL}$ 标准样品水溶液)。通过提取 Na I、Li I、K I 特征峰面积和 LBTP 信号负峰面积, 绘制了其随入射激光脉冲能量的变化曲线, 结果如图 4(a) 所示。可以看出, LIBS 特征光谱峰面积和 LBTP 负峰面积随激光脉冲能量升高呈线性增大趋

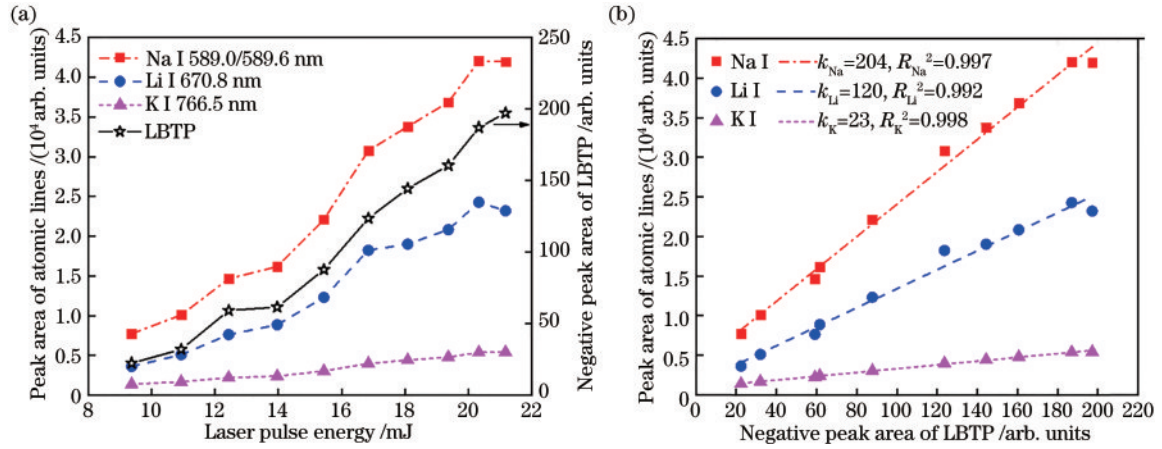


图4 (a) LIBS谱线峰值面积(Na I-方形、Li I-圆形、K I-三角形)和LBTP信号负峰面积(星形)随激光脉冲能量的变化及(b)相关性分析

Fig. 4 (a) Peak area of Na (squares), Li (circles), and K (triangles) atomic lines and negative peak area of LBTP signal (stars) as a function of laser pulse energy and (b) correlation analysis between LIBS signal and LBTP signal

势。当激光脉冲能量低于 16 mJ 时,因水溶液击穿概率未达到 100%,则提取的平均信号强度为击穿概率和单次击穿信号强度的综合作用结果;当激光脉冲能量高于 16 mJ 时,均可实现水溶液 100% 稳定击穿,则提取的平均信号强度可直接反映水下击穿过程的强/弱。

在 100% 稳定击穿条件下,LIBS 特征峰面积随激光脉冲能量升高而增大,因高能量诱导产生的初始等离子体电子密度较高,可提高等离子体对后续激光脉冲能量的吸收效率^[15],从而使更多激光能量转化为等离子体辐射。然而,在激光脉冲能量超过 20 mJ 后,受自吸收效应的影响^[16],LIBS 特征峰面积趋于饱和。此外,Vogel 等^[9]通过理论和实验研究表明,在液体介质击穿过程中,被吸收的激光能量存在多种耗散途径: $AE_m = E_s + E_b + E_v + E_r + E_x$,其中 E_s 为冲击波传输消耗的能量, E_b 为空化气泡消耗的能量, E_v 为液体蒸发损耗的能量, E_r 为等离子体辐射能量, E_x 为用于维持体系能量平衡的其他未知量。因 LBTP 测量信号的负峰是由水下冲击波和空化气泡对 632.8 nm 激光照明光源的透射衰减形成的,故 LBTP 信号负峰面积可与冲击波/气泡尺寸建立函数关系,并用于粗略表征冲击波/气泡能量 $[E_b = \frac{4\pi}{3}(p_0 - p_v)R_{max}^3, R_{max}$ 为气泡最大半径, p_0 为 0.1 MPa, p_v 为 2330 Pa]^[18],此处忽略冲击波/气泡折射率及表面反射率随时间变化的影响。图 4(a) 中 LBTP 信号负峰面积持续增大,表明因冲击波传输和气泡膨胀产生的机械能损耗随激光脉冲能量升高而增大。

图 4(b) 中给出了 LBTP 信号负峰面积与 LIBS 特征峰面积(Na I, Li I, K I)之间的相关性,图中直线为 LBTP 信号与 LIBS 信号强度之间的线性拟合, k 为拟合直线的斜率, R^2 为线性拟合的决定系数。从图中可以看出,在不同激光脉冲能量激发下,Na、Li、K 原子谱

线强度与 LBTP 信号负峰面积均具有较强的正相关关系,线性拟合的决定系数 R^2 均达到 0.99 以上。可见, LBTP 信号有望应用于因激光能量变化引起的 LIBS 波动的校正。

3.3 LBTP 测量信号用于液相 LIBS 波动校正

基于不同激光脉冲能量下 LBTP 信号特征与 LIBS 特征峰的正相关关系($R^2 > 0.99$),采用 Sun 等^[19]提出的参考信号辅助光谱校正方法,计算 LIBS 特征峰面积的相对偏差 e ,并通过偏最小二乘回归(PLSR)法建立 LBTP 信号与 LIBS 特征峰相对偏差 e 之间的回归模型, e 便可通过 LBTP 信号进行预测,从而进一步获得校正后的 LIBS 特征峰强度。

图 5 给出了利用 LBTP 测量结果作为参考信号,对 LIBS 特征峰强度进行校正前(空心方形)、后(实心圆形)的光谱强度波动和定标曲线的对比。从图中可以看出, LBTP 信号辅助的光谱校正方法可以有效提升液相 LIBS 信号的稳定性,对于 3 种碱金属元素质量浓度均为 50 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的水溶液,Na 原子谱线 589.0/589.6 nm 峰面积的相对标准偏差(RSD)由 29.7% 下降为 1.3%,Li 原子谱线 670.8 nm 峰面积的 RSD 由 45.3% 下降为 3.1%,K 原子谱线 766.5 nm 峰面积的 RSD 由 26.7% 下降为 1.0%,而校正前、后的光谱特征峰面积平均值 \bar{I} 无明显变化。通过比较 LBTP 信号辅助校正前、后的“LIBS 谱峰面积-元素浓度”定标曲线,发现在 50~600 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 浓度范围内,该方法可以有效降低光谱强度的波动误差,而其对于二次多项式拟合的定标曲线参数影响较小(此处定标曲线的非线性源于高离子浓度下等离子体自吸收效应引起的谱线强度饱和^[16])。由此证明,采用 LBTP 测量方法可以获取液相 LIBS 全过程的参考信号,并用于液相 LIBS 波动校正,但该方法对液相 LIBS 定量分析灵敏度和准确度的改善尚不明显。

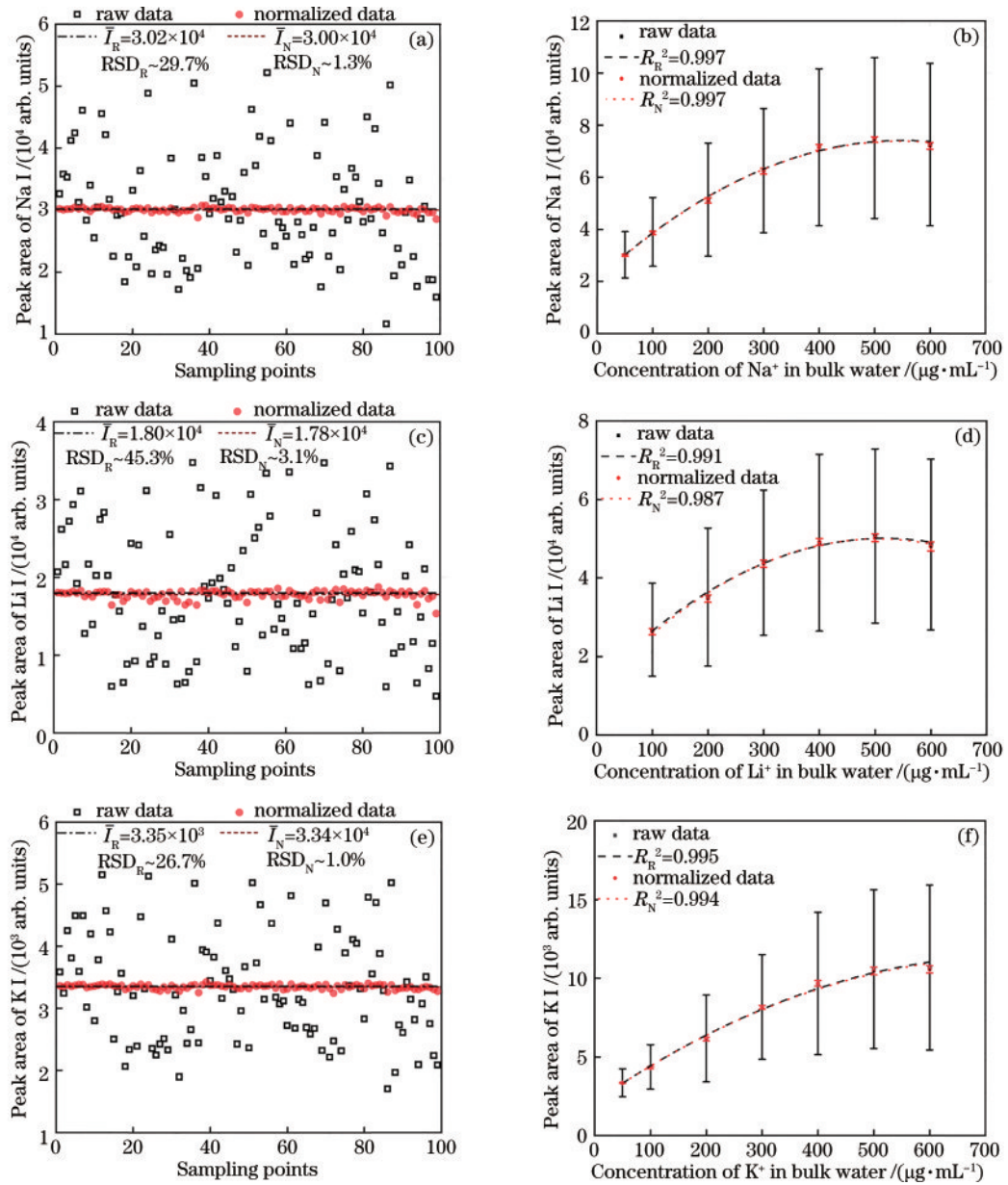


图5 LBTP信号辅助LIBS校正结果对比。校正前/后的(a) Na I谱线强度;(b) Na⁺离子定标曲线;(c) Li I谱线强度;(d) Li⁺离子定标曲线;(e) KI谱线强度;(f) K⁺离子定标曲线

Fig. 5 Comparison of LIBS results without and with the normalization by LBTP signals. (a) Peak intensity of Na I, (b) calibration curve of Na⁺, (c) peak intensity of Li I, (d) calibration curve of Li⁺, (e) peak intensity of K I, and (f) calibration curve of K⁺ before/after correction

4 结 论

针对液相LIBS物理过程复杂、稳定性差的问题,研究了LBTP测量方法用于液相LIBS全过程诊断和LIBS校正的可行性。通过分析典型LIBS和LBTP测量信号,识别出LIBS特征峰(Na I、Li I、K I)和激光脉冲/等离子体辐射正峰与冲击波/气泡振荡负峰等参考信号特征,证明LBTP测量方法可用于液相LIBS全过程诊断。在不同入射激光脉冲能量下(0~22.3 mJ),采集了同步LIBS和LBTP测量信号,利用这两者分别估算得到的液相LIBS击穿概率和击穿阈值趋于—

致,证明LBTP方法可用于诊断水下激光诱导击穿事件的发生情况。随入射激光脉冲能量增大,LIBS特征峰面积和LBTP负峰面积呈线性增长趋势,且具有较强的相关性($R^2 > 0.99$)。因此,利用PLSR建立了LBTP信号对光谱特征峰面积相对偏差的回归模型,并对光谱特征峰面积进行了校正,使Na、Li、K原子特征峰面积的相对偏差均降低为5%以内,从而证明了LBTP信号用于LIBS校正的可行性。

在下一步研究工作中,将设计LBTP参考信号和LIBS同步自动采集控制软件,以提高系统探测通量;并结合激光反射式测量方法^[20],减小参考信号采集模

块体积,以推动该方法在液体环境原位探测中的实际应用。

参 考 文 献

- [1] Singh J P, Thakur S N. Laser-induced breakdown spectroscopy[M]. Amsterdam: Elsevier, 2007.
- [2] Ruas A, Matsumoto A, Ohba H, et al. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to zirconium in aqueous solution[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017, 131: 99-106.
- [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 Part I: Oceanographic Research Papers, 2015, 95: 20-36.
- [4] Takahashi T, Yoshino S, Takaya Y, et al. Quantitative *in situ* mapping of elements in deep-sea hydrothermal vents using laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate analysis[J]. Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers, 2020, 158: 103232.
- [5] 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.
- [6] Li N, Guo J J, Song J J, et al. Comprehensive effects of oceanic pressure and temperature on *in situ* LIBS signals [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2021, 36(12): 2660-2668.
- [7] Dell'Aglio M, Gaudio R, De Pascale O, et al. Mechanisms and processes of pulsed laser ablation in liquids during nanoparticle production[J]. Applied Surface Science, 2015, 348: 4-9.
- [8] Tian Y, Wang L T, Xue B Y, et al. Laser focusing geometry effects on laser-induced plasma and laser-induced breakdown spectroscopy in bulk water[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2019, 34(1): 118-126.
- [9] Lazic V, Jovičević S. Laser induced breakdown spectroscopy inside liquids: processes and analytical aspects[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 101: 288-311.
- [10] 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: Atomic Spectroscopy, 2005, 60(7/8): 1002-1013.
- [11] Tamura A, Matsumoto A, Fukami K, et al. Simultaneous observation of nascent plasma and bubble induced by laser ablation in water with various pulse durations[J]. Journal of Applied Physics, 2015, 117(17): 173304.
- [12] Matsumoto A, Tamura A, Kawasaki A, et al. Comparison of the overall temporal behavior of the bubbles produced by short- and long-pulse nanosecond laser ablations in water using a laser-beam-transmission probe[J]. Applied Physics A, 2016, 122(3): 234.
- [13] Li Q Y, Tian Y, Xue B Y, et al. Improvement in the analytical performance of underwater LIBS signals by exploiting the plasma image information[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35(2): 366-376.
- [14] Huang F Z, Tian Y, Li Y, et al. Normalization of underwater laser-induced breakdown spectroscopy using acoustic signals measured by a hydrophone[J]. Applied Optics, 2021, 60(6): 1595-1602.
- [15] Kennedy P K, Hammer D X, Rockwell B A. Laser-induced breakdown in aqueous media[J]. Progress in Quantum Electronics, 1997, 21(3): 155-248.
- [16] Hou H M, Tian Y, Li Y, et al. Study of pressure effects on laser induced plasma in bulk seawater[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29(1): 169-175.
- [17] Noack J, Vogel A. Laser-induced plasma formation in water at nanosecond to femtosecond time scales: calculation of thresholds, absorption coefficients, and energy density[J]. IEEE Journal of Quantum Electronics, 1999, 35(8): 1156-1167.
- [18] Tamura A, Sakka T, Fukami K, et al. Dynamics of cavitation bubbles generated by multi-pulse laser irradiation of a solid target in water[J]. Applied Physics A, 2013, 112(1): 209-213.
- [19] Zhang P, Sun L X, Yu H B, et al. An image auxiliary method for quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Analytical Chemistry, 2018, 90(7): 4686-4694.
- [20] Xue B Y, You Y, Riedel J. High-throughput underwater elemental analysis by $\hat{1}/4$ J-laser-induced breakdown spectroscopy at a kHz repetition rate: part II, understanding the high repetition-rate from a fundamental perspective[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35(12): 2912-2919.