

激光与光电子学进展

基于特征波长快速筛选的润滑油金属元素的
激光诱导击穿光谱定量分析研究刘耀鸿¹, 傅晓^{1*}, 段发阶¹, 黄锦幡¹, 闫钰¹, 李欣²¹天津大学精密测试技术及仪器全国重点实验室, 天津 300072;²中国北方发动机研究所, 天津 300400

摘要 润滑油中的金属元素能够直接反映机械结构磨损状态和位置, 对其定量分析是实现故障预警和诊断的有效手段。基于激光诱导击穿光谱(LIBS)技术, 采用相关系数初选(CCPS)快速缩小特征波长范围, 再结合迭代预测权重偏最小二乘法(IPW-PLS)、无信息变量消除法(UVE)、竞争性自适应重加权法(CARS)等算法精确提取特征波长, 实现特征波长的快速有效筛选, 最后基于偏最小二乘法(PLS)建立润滑油金属元素的定量分析模型, 实现润滑油金属元素定量分析。针对 7 种润滑油标样开展元素分析实验, 结果表明, 提出的 CCPS 方法能有效提高特征波长选择效率, 运行时间减少 50% 以上, CCPS-IPW-PLS 的相关系数 R_p^2 、预测集均方根误差 RMSEP 值分别为 0.9945、25.1678 $\mu\text{g/g}$, CCPS-UVE 的 R_p^2 、RMSEP 值分别为 0.9790、52.7363 $\mu\text{g/g}$, CCPS-CARS 的 R_p^2 、RMSEP 值分别为 0.9939、25.0996 $\mu\text{g/g}$, 证明了所提方法具有较好的准确度和特征波长选择效率, 为实现润滑油的快速、便携、准确检测提供了新途径。

关键词 激光诱导击穿光谱; 特征波长; 润滑油; 波长筛选; 定量分析

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231204

Quantitative Analysis Method of Metal Element in Lubricating Oil Based
on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and Characteristic Wavelength
Fast SelectionLiu Yaohong¹, Fu Xiao^{1*}, Duan Fajie¹, Huang Jinfan¹, Yan Yu¹, Li Xin²¹State Key Laboratory of Precision Measuring Technology and Instruments, Tianjin University,
Tianjin 300072, China;²China North Engine Research Institute, Tianjin 300400, China

Abstract Metal elements in lubricating oil can directly reflect the wear status and position of the mechanical structure, and analyzing them quantitatively is an effective means of realizing fault warning and diagnosis. Based on laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology, the correlation coefficient method and threshold setting are used to narrow the range of feature wavelengths rapidly. The feature wavelengths are extracted accurately by the iterative predictive weighted partial least squares (IPW-PLS), uninformative variable elimination (UVE), and competitive adaptive reweighted sampling (CARS) methods. Finally, based on partial least squares (PLS) method, a quantitative analysis model of metal elements in lubricating oil is established to analyze metal elements in lubricating oil quantitatively. The experimental results show that the proposed CCPS method can improve the efficiency of characteristic wavelength selection and reduce the running time by more than 50%. The correlation coefficient R_p^2 and root-mean-square error prediction (RMSEP) values of CCPS-IPW-PLS are 0.9945 and 25.1678 $\mu\text{g/g}$, respectively. The R_p^2 and RMSEP values of CCPS-UVE are 0.9790 and 52.7363 $\mu\text{g/g}$, respectively, and the R_p^2 and RMSEP values of CCPS-CARS are 0.9939 and 25.0996 $\mu\text{g/g}$, respectively. These results prove the accuracy and efficiency of the proposed method. The approach provides a new way to perform the rapid, portable, and accurate detection of lubricating oil.

Key words laser-induced breakdown spectroscopy; characteristic wavelength; lubricating oil; wavelength selection; quantitative analysis

收稿日期: 2023-04-28; 修回日期: 2023-06-01; 录用日期: 2023-06-05; 网络首发日期: 2023-07-12

基金项目: 国家自然科学基金(U2241265, 52205573, 61971307, 62231011)、国家重点研发计划(2020YFB2010800)、中国博士后科学基金(2022M720106)、装备预研教育部联合基金(8091B022144)、国防科技重点实验室基金(6142212210304)、广东省重点研发计划(2020B0404030001)、霍英东教育基金会资助(171055)、青年人才托举工程(2021QNRC001)

通信作者: *fuxiao215@tju.edu.cn

1 引言

油液(润滑油、燃油等)是确保航空发动机、燃气轮机等重大机械装备稳健工作的动力“血液”,对整机的安全运行有着关键影响。随着装备运转,机械磨损产生的金属屑末或化学腐蚀产生的可溶性金属有机物在润滑油中不断累积,因此润滑油中的金属元素含量能够直接表征机械的磨损状态^[1]。通过检测润滑油金属元素含量,研究人员能及时获取设备磨损状态信息,提前预警重大事故,降低设备系统维护费用等^[2]。

光谱分析法是目前油液元素检测的常用方法,主要包括电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-OES)^[3]、电感耦合等离子体质谱法^[4]、转盘电极原子发射光谱法^[5]、X射线荧光光谱法^[6]、激光诱导击穿光谱(LIBS)法^[7]等。其中,LIBS因具有检测周期短、样品处理简便、对固液样品均可检测^[8]等优势,已被广泛用于合金分析^[9-10]、土壤和矿物元素分析^[11-12]、水污染分析^[13-14]、文物分析^[15]等领域,在油液检测方面具有良好的应用前景。Yaroshchuk等^[16]通过实验,提出滤纸基底辅助LIBS检测的方法,将待测液态油样转化为固态样品,优化实验分析效果。修俊山等^[17]使用铝靶基底辅助间接烧蚀LIBS,对机油中的Mg、Fe和Ni元素建立定标曲线,线性拟合系数达0.99以上。郑培超等^[18]借助以纯铝为基底的辅助LIBS技术,采用外标法对标准油中的Mg、Ti、Ni和Cr元素进行定量分析。Vinić等^[19]设计基于二氧化硅晶片基板的均匀油膜制备方法,使每个激光脉冲采样的体积为0.3 nL,尽可

能减少LIBS激发必要的样品的体积和基质效应。

由于润滑油样品中目标金属种类多且复杂,涉及谱线分布范围宽,且随着高分辨率光谱仪器的日益普及,采集获得的原子光谱数据维度较高、冗余信息较多,样品基质效应可能导致分析结果存在较大误差,而光谱特征波长选择是解决上述问题的有效途径之一。典型特征波长选择方法包含基于偏最小二乘法(PLS)的特征波长选择方法^[20]、无信息变量消除法(UVE)、竞争自适应重加权算法(CARS)^[21]、遗传算法(GA)^[22]、连续投影算法(SPA)^[23]等。研究表明,特征波长选择算法在LIBS技术中具有很好的应用效果。但是,在分析手段逐步走向智能化和快捷化的今天,面对极高维度的原子光谱数据,多数特征波长选择算法仍然存在效率低下、选择效果不佳等问题。

本文提出一种基于特征波长快速筛选的润滑油金属元素LIBS定量分析方法,将相关系数阈值与经典算法相结合,实现特征波长的粗、精两级快速筛选,提高波长选择效率,建立PLS定量分析模型,并对单波长、全波长以及几种经典特征波长选择算法的分析结果进行了对比,提高了定量分析的准确度和效率。

2 实验部分

2.1 实验装置

实验装置如图1所示。激发源采用Q-Switched Nd:YAG激光器(NT352, EKSPILA),将制备好的石墨基底标准样品板置于升降样品台上。激光器产生高能准直光束,经过角度为45°的反射镜及聚焦镜(LA4725-YAG-ML, 焦距 $f=75$ mm, THORLABS)

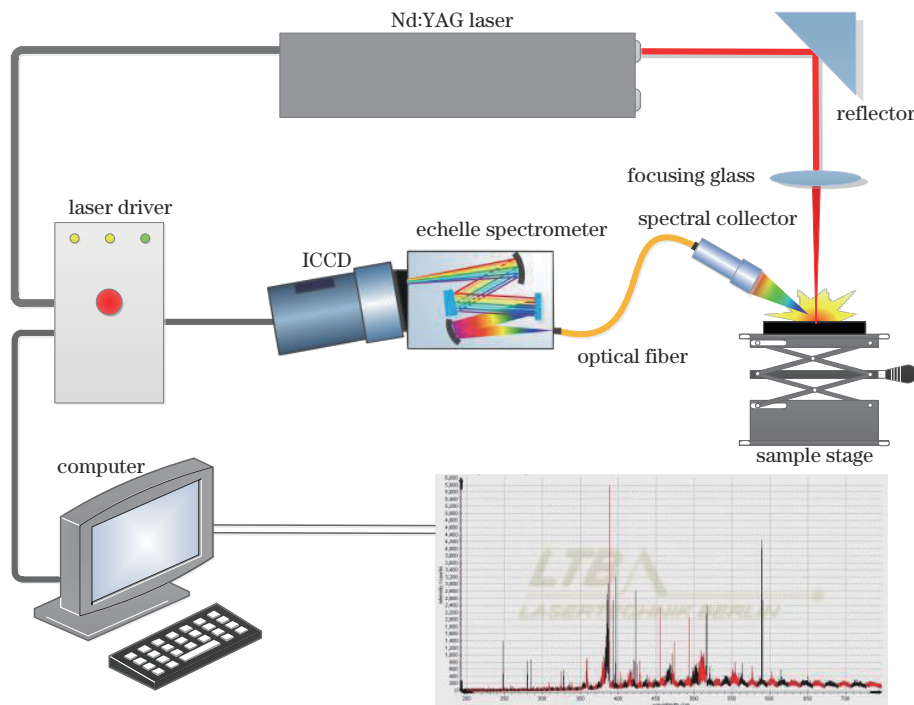


图1 实验装置图

Fig. 1 Diagram of experimental setup

烧蚀样品表面油样,产生等离子体,辐射出的光谱信号经由光纤探头耦合至光谱仪(ARYELLE200,LTB)。相关参数设置如下:脉冲激光波长为 1064 nm;脉冲能量为 70 mJ;重复频率为 10 Hz;延迟时间为 1.5 μs;聚焦镜与样品间距离(LTSD)为 74 mm;光谱仪狭缝宽度为 45 μm;光谱分辨率为 23 pm@200 nm、84 pm@750 nm;采用增强电荷耦合器件(ICCD)接收(DH334T,Andor),分辨率为 1024 pixel×1024 pixel,积分时间为 100 ns;使用光谱仪专用配套软件 Sophi 获取光谱数据。

2.2 样品制备

采用美国 VHG 公司生产的 VHG-V21 系列航空润滑油作为标准样品进行定标和预测实验,标样为金属有机混合物,基体为烃油,共 7 种不同含量标样,每种标样中均含有 21 种磨损金属元素(含量相同),含量值基于 ICP-OES 测定。图 2 为实验样品预处理的标准流程示意图,以石墨块(50 mm×50 mm×10 mm)为基底,使用移液枪(50~200 μL)取适量标准油,均匀滴在石墨块上表面,用羊毛毡协助涂抹均匀,盖上一层硅油纸,防止油液挥发并促进石墨块表面吸油,

表 1 标准油样所含元素浓度
Table 1 Element content of standard oil

Sample No.	Concentration of a single element / (μg·g ⁻¹)	V21 wear metal element
V21-10	10	
V21-30	30	
V21-50	50	Ag, Al, B, Ba, Ca, Cd,
V21-100	100	Cr, Cu, P, Fe, Pb, Mg,
V21-300	300	Si, Mn, Sn, Mo, Ti, Na,
V21-500	500	V, Ni, Zn
V21-900	900	

减少激光击打过程中由于液体飞溅造成的扰动。为提高数据的可靠性与减少数据的重复性,将样品水平放置在 Z 轴向上的可调样品台上,以“井”字均匀划分 9 小块石墨块区域,为降低样品不均匀性的影响,按顺时针方向,由外到内均匀采样,取采集 9 个区域后的平均值作为单次光谱数据结果。以 5 种样品(10、50、100、300、900 μg/g)建立定量分析模型,即训练集,2 种样品(30、500 μg/g)作预测集。

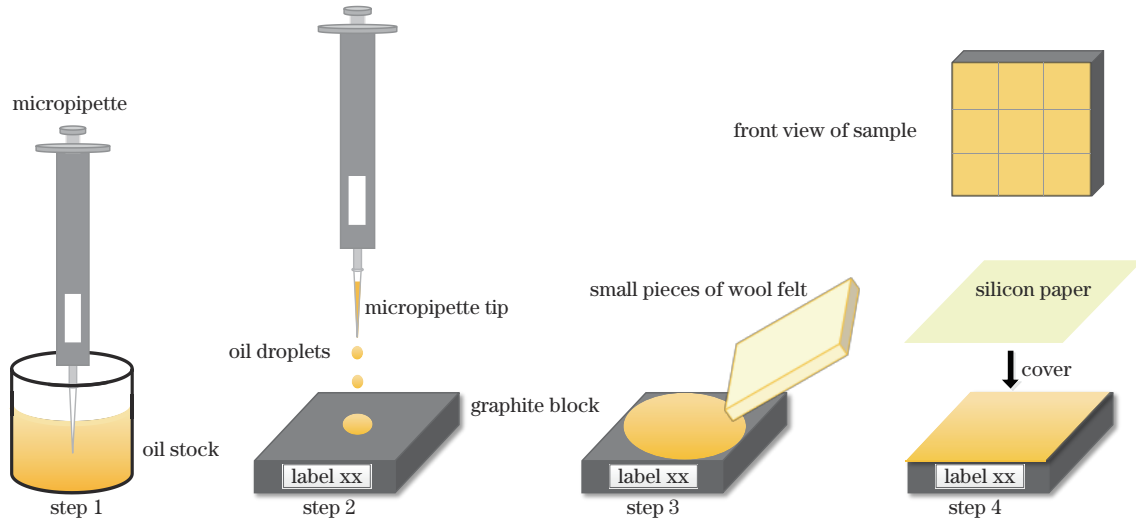


图 2 样品预处理标准流程示意图
Fig. 2 Schematic of sample pretreatment procedure

2.3 数据处理方法

由于光谱测量范围宽、分辨率高,单幅光谱波长点有 40000 个以上,每种样品取 5 次光谱数据,形成 40000×25 的训练集矩阵和 40000×10 的预测集矩阵。采用均值归一化和小波阈值去噪对数据进行预处理,提高原始光谱数据质量。为降低光谱数据维度,减少冗余信息,改善定量分析效果,提出了一种基于相关系数初遴选(Correlation coefficient preliminary selection, CCPS)的特征波长快速筛选方法:

1) 对训练集的每一个波长点计算其对应的相关系数 ρ_i ,平方后构成相关系数矩阵 $\mathbf{R} = [\rho_1^2 \ \rho_2^2 \ \dots \ \rho_N^2]$, N 为波长点总数,

$$\rho_i = \frac{\text{Cov}(\mathbf{X}_i, \mathbf{Y})}{\sigma_{X_i} \cdot \sigma_Y}, \quad (1)$$

式中, $\text{Cov}(\mathbf{X}_i, \mathbf{Y})$ 是某波长向量 \mathbf{X}_i 与目标元素含量 \mathbf{Y} 之间的协方差, σ_{X_i} 和 σ_Y 分别是两者的标准差;

2) 设置阈值 T ,在相关系数矩阵 \mathbf{R} 中寻找并标记小于阈值 T 的所有波长点,在训练集光谱数据中去除对应的波长点数据,剩余波长点数据构成新的训练集矩阵,实现特征波长的粗筛选;

3) 运用经典特征波长选择算法如迭代预测权重偏最小二乘法(IPW-PLS)、UVE、CARS 等,对新的训练集数据开展特征波长的精筛选;

4) 利用两次筛选后的特征波长数据,建立 PLS

定量分析模型,计算训练集均方根误差 RMSEC、相关系数 R_C^2 和预测集均方根误差 RMSEP、相关系数 R_P^2 。

3 结果与讨论

3.1 光谱数据预处理

图 3 为 100 $\mu\text{g/g}$ 油液样品的原始 LIBS 图,图中包含较多具有元素含量信息的原子发射谱线,同时也存在大量冗余信息,仅凭肉眼及主观经验难以实现精确甄别。首先对原始数据进行均值归一化和小波阈值去噪预处理,采用 MATLAB 小波工具箱进行小波阈值去噪,选择的小波函数为 sym7,分解层数为 3。预处理前后局部光谱数据的局部光谱曲线如图 4 所示。理论上,谱线强度与元素含量呈正相关。从图 4(a)和图 4(b)可以看出,与原始光谱相比,预处理后背景噪声显著减少,同类样品的

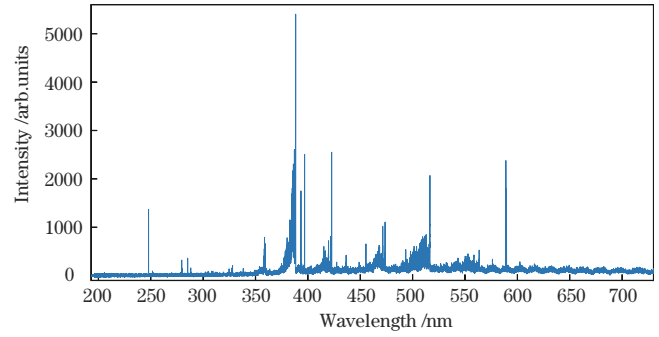


图 3 100 $\mu\text{g/g}$ 样品的 LIBS
Fig. 3 LIBS of 100 $\mu\text{g/g}$ oil sample

光谱重复性明显提高,但仍存在一定差异,可能是油样基质效应导致,因此推断采取单一谱线分析可能效果不佳,需要借助特征波长选择的方法开展多元分析。

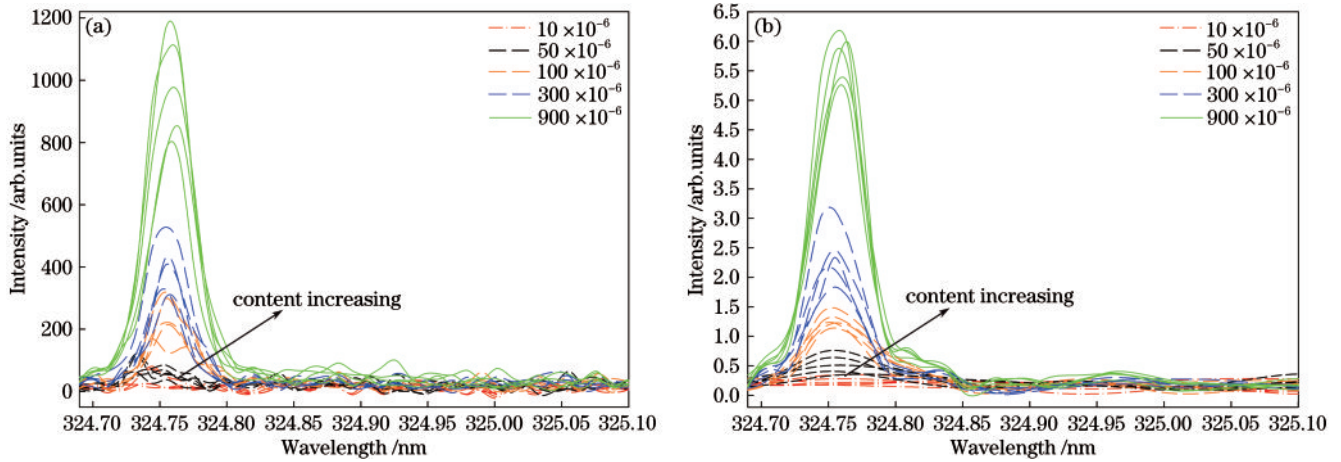


图 4 预处理前后 LIBS 数据的局部曲线对比。(a) 预处理前;(b) 预处理后

Fig. 4 Local curves comparison of LIBS data before and after preprocessing. (a) Before preprocessing; (b) after preprocessing

3.2 特征波长筛选

采集获得的润滑油 LIBS 数据初始波长范围为 193~731 nm,共计 40000 个波长点,其中包含若干元素谱线及大量冗余信息。为对比不同方法的特征波长筛选效果,利用同一组训练集原始数据,分别采用所提出的 CCPS 特征波长快速筛选方法和经典方法进行特征波长选择,所用经典方法为 IPW-PLS、UVE、CARS。采用 CCPS 进行特征波长粗筛选时,需要设置选择阈值,阈值大小直接影响粗筛选后的波长点数。根据相关系数的定义可知,阈值的取值区间为 (0, 1),选取不同大小的阈值,获得粗筛选后的波长点数差异。如图 5 所示,阈值大小与粗筛选后剩余波长点数成反比例关系,随着阈值增大,剩余波长点数迅速减小,最大阈值在 0.8 左右,主要由相关系数决定。选取适当大小的阈值,能够让剩余波长点数与初始波长点数相比显著减小,以提高后续经典方法的筛选效率,同时又不能过小,以免损失细节信息。

根据上述分析,将阈值设置为 0.5,波长筛选结果

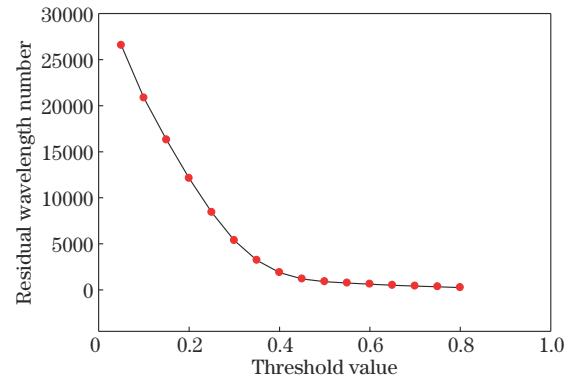


图 5 阈值大小与粗筛选后剩余波长点数的关系

Fig. 5 Relationship between threshold value and residual wavelength number after coarse selection

如图 6 所示,图 6(a)给出了经 CCPS 得到的特征波长,波长点数由 40000 个锐减为 893 个,数据维度显著降低,在此粗筛选基础上,采用 IPW-PLS、UVE、CARS 等算法进行特征波长精筛选,结果如图 6(b)、图 6(c)和图 6(d)所示,筛选后波长点数分别为 55 个、

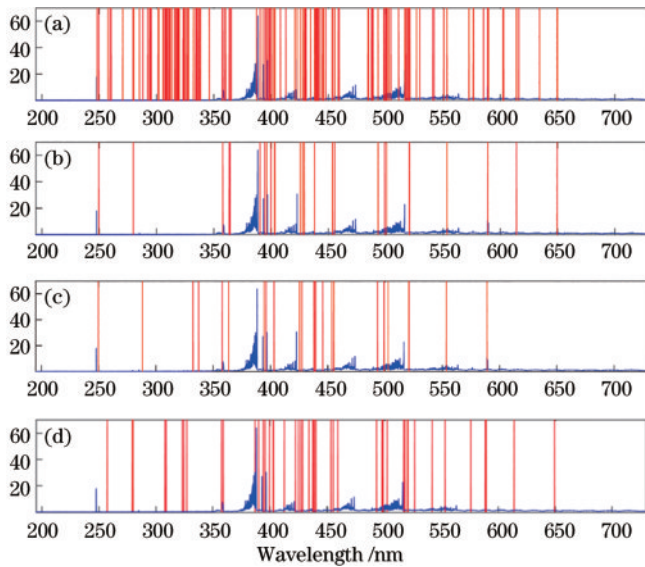


图6 CCPS 特征波长快速筛选结果。(a)初筛选结果；(b)CCPS-IPW-PLS 筛选结果；(c)CCPS-UVE 筛选结果；(d)CCPS-CARS 筛选结果

Fig. 6 Results of CCPS characteristic wavelength rapid selection. (a) Preliminary screening result; (b) screening result of CCPS-IPW-PLS; (c) screening result of CCPS-UVE; (d) screening result of CCPS-CARS

43个、58个。直接采用经典方法进行特征波长筛选，结果如图7所示，IPW-PLS、UVE、CARS等算法筛选后波长点数分别为70个、3386个、81个。从特征波长

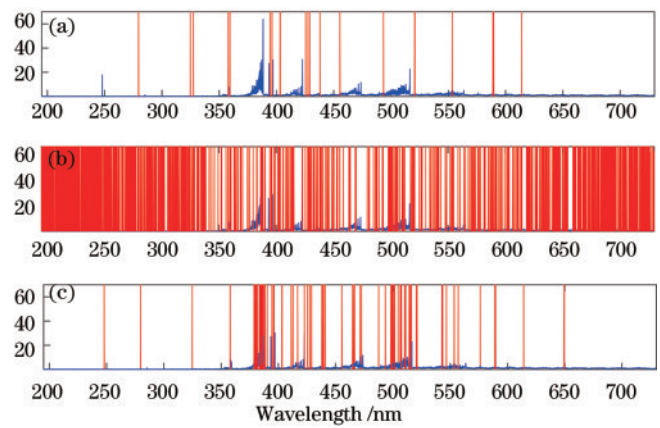


图7 直接采用经典方法特征波长筛选结果。(a)IPW-PLS筛选结果；(b)UVE筛选结果；(c)CARS筛选结果

Fig. 7 Results of traditional characteristic wavelength selection. (a) Screening result of IPW-PLS; (b) screening result of UVE; (c) screening result of CARS

筛选数量来看，直接采用UVE筛选出的波长点数量较多，未能达到理想的波长选择效果，其他算法筛选出的波长数量差别不大。对比不同算法的运行效率，结果如表2所示。可看出，采用所提的CCPS特征波长快速筛选方法明显提高了特征波长筛选效率，与直接采用经典算法相比，运行时间大幅减少，特别是CARS，由于初始波长点数大幅减少，CCPS-CARS运行时间不到原来的1/10。

表2 不同特征波长筛选算法运行效率对比

Table 2 Comparison of operating efficiency of different characteristic wavelength selection algorithms

Method	Wavelength number after selection	MATLAB computation time /s	Method	Wavelength number after selection	MATLAB computation time /s
CCPS-IPW-PLS	55	2.709	IPW-PLS	70	5.403
CCPS-UVE	43	2.658	UVE	3386	3.958
CCPS-CARS	58	1.436	CARS	81	23.610

3.3 定量分析

3.3.1 基于单一波长和全波长的定量分析结果

单一波长和全波长分析是LIBS元素定量分析中经常采用的手段。针对Ba、Cr、Cu、Na 4种金属元素开展单一波长定量分析，选择波长为553.5481(Ba I)、357.869(Cr I)、324.754(Cu I)、588.995(Na I) nm的谱线强度进行分析，单一波长分析结果如表3及图8所示。可以看出，预测准确度及拟合效果均表现不佳，说

表3 单变量PLS建模结果

Table 3 Single variable PLS modeling results

Metal element	R_c^2	R_p^2	RMSEC / ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RMSEP / ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Ba	0.9568	0.8820	68.4587	110.7738
Cr	0.8440	0.6260	130.1010	146.5085
Cu	0.9321	0.9417	85.8740	63.7284
Na	0.6742	0.9549	188.0407	114.5925

明油液样品的基质效应明显，仅采用单一波长分析存在信息丢失的情况，不能实现元素含量的高精度预测。

接着，以全波长数据作为输入量，建立PLS模型，对金属元素开展多元定量分析。以Cu元素为例，分析结果如图9所示。训练集 R_c^2 和预测集 R_p^2 分别为0.9996和0.9908，RMSEC值为6.4265 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，RMSEP值为47.7082 $\mu\text{g}/\text{g}$ ，较单变量模型有显著提高。但由于输入波长点数达40000个，数据中含有大量冗余信息，一方面计算时间较长，另一方面也会将大量无用信息用于分析，影响模型预测效果和运行稳定性。

3.3.2 基于特征波长筛选的定量分析结果

基于提出的CCPS特征波长快速筛选方法和经典特征波长选择算法，利用筛选后的特征波长开展定量分析，结果如图10及表4所示。从整体上看，经特征波长筛选后，定量分析的准确性与全波长分析结果相当，但是作为输入量的波长点数大幅减少。详细来看，各

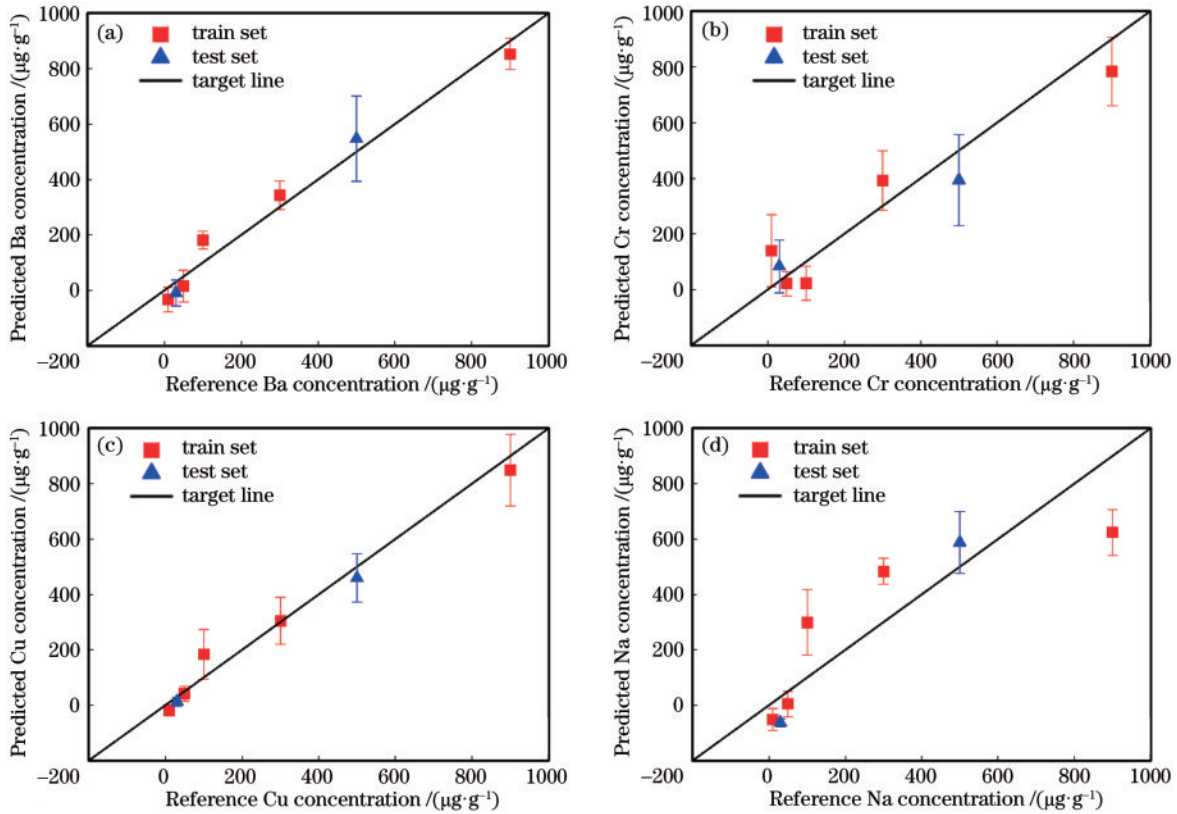


图 8 不同元素的单变量定量分析结果。(a)Ba;(b)Cr;(c)Cu;(d)Na

Fig. 8 Single variable quantitative analysis results of different elements. (a) Ba; (b) Cr; (c) Cu; (d) Na

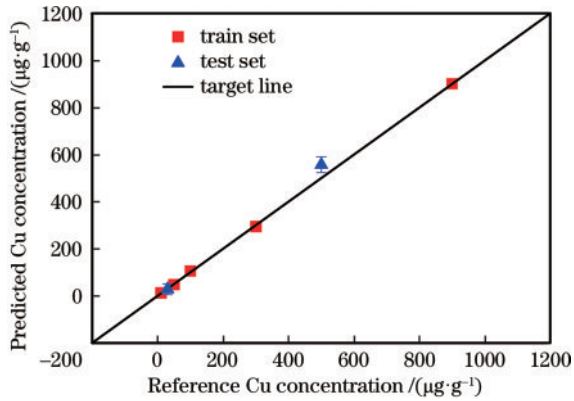


图 9 全波长变量定量分析结果

Fig. 9 Quantitative analysis result of full wavelength variables

特征波长筛选算法对训练集建立的校正模型结果相近, R_c^2 均接近于 1, 相对偏差较小, 主要区别在于对预测集建立的预测模型结果, 其中, CCPS-IPW-PLS 的 R_p^2 、RMSEP 值分别为 0.9945、25.1678 $\mu\text{g/g}$, CCPS-UVE 的 R_p^2 、RMSEP 值分别为 0.9790、52.7363 $\mu\text{g/g}$, CCPS-CARS 的 R_p^2 、RMSEP 值分别为 0.9939、25.0996 $\mu\text{g/g}$ 。

从定量分析结果可看出, 所提的 CCPS 特征波长快速筛选方法能够有效实现特征波长选择, 获得与经典算法准确性相当的预测结果。但所提方法在筛选效率方面明显较优, 更有利于实现算法在移动终端的便携式集成, 降低对硬件算力的要求。

表 4 特征波长筛选定量分析模型结果比较

Table 4 Comparison of characteristic wavelength selection quantitative analysis

Method	Wavelength number after selection	Training set		Testing set	
		R_c^2	RMSEC / ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	R_p^2	RMSEP / ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
CCPS-IPW-PLS	55	0.9993	8.5913	0.9945	25.1678
CCPS-UVE	43	0.9999	3.2337	0.9790	52.7363
CCPS-CARS	58	0.9999	2.6607	0.9939	25.0996
IPW-PLS	70	0.9997	5.7847	0.9869	37.8719
UVE	3386	0.9994	8.0693	0.9924	20.5758
CARS	81	0.9999	2.2290	0.9936	19.4713

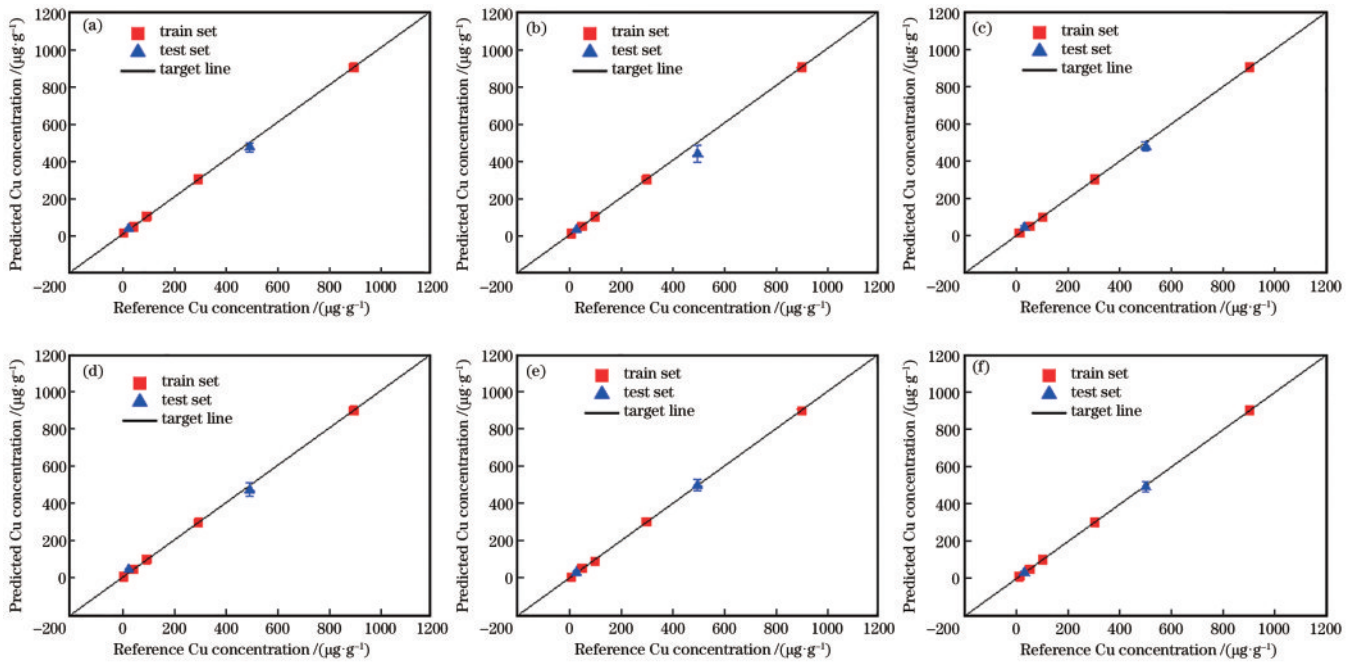


图 10 基于特征波长筛选的定量分析结果。(a)CCPS-IPW-PLS;(b)CCPS-UVE;(c)CCPS-CARS;(d)IPW-PLS;(e)UVE;(f)CARS

Fig. 10 Quantitative analysis results based on feature wavelength screening. (a) CCPS-IPW-PLS; (b) CCPS-UVE; (c) CCPS-CARS; (d) IPW-PLS; (e) UVE; (f) CARS

4 结 论

提出一种基于 CCPS 的特征波长快速筛选方法,并基于 LIBS 技术对润滑油标准样品中的金属元素进行了定量分析。采用均值归一化、小波阈值去噪可对原始光谱进行预处理,在此基础上,构建相关系数矩阵,设置阈值,实现特征波长的粗筛选,再结合 IPW-PLS、UVE、CARS 等经典算法,实现特征波长的精筛选。与传统的经典特征波长筛选算法相比,提出的 CCPS 方法能够显著提高特征波长筛选效率。定量分析结果显示,CCPS-IPW-PLS 的 R_p^2 、RMSEP 值分别为 0.9945、25.1678 $\mu\text{g/g}$,CCPS-UVE 的 R_p^2 、RMSEP 值分别为 0.9790、52.7363 $\mu\text{g/g}$,CCPS-CARS 的 R_p^2 、RMSEP 值分别为 0.9939、25.0996 $\mu\text{g/g}$,证明了所提方法能够有效筛选特征波长,提高定量预测的准确度和效率,为实现润滑油的快速、便携、准确检测提供了新途径。

参 考 文 献

- [1] Vähöja P, Välimäki I, Roppola K, et al. Wear metal analysis of oils[J]. *Critical Reviews in Analytical Chemistry*, 2008, 38(2): 67-83.
- [2] 李楠. 基于滑油光谱数据的航空发动机磨损状态研究[D]. 沈阳: 沈阳航空航天大学, 2014: 2-15.
Li N. Study on wear state of aeroengine based on spectral data of lubricating oil[D]. Shenyang: Shenyang Aerospace University, 2014: 2-15.
- [3] García M, Aguirre M Á, Canals A. A new

multinebulizer for spectrochemical analysis: wear metal determination in used lubricating oils by on-line standard dilution analysis (SDA) using inductively coupled plasma optical emission spectrometry (ICP OES)[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(2): 265-272.

- [4] Amais R S, Amaral C D B, Fialho L L, et al. Determination of P, S and Si in biodiesel, diesel and lubricating oil using ICP-MS/MS[J]. *Analytical Methods*, 2014, 6(13): 4516-4520.
- [5] Liu T, Tian H X, Chen J L, et al. Evaluation on the performance of lubricating oil based on principal component analysis and notability analysis[C]//2009 Chinese Conference on Pattern Recognition, November 4-6, 2009, Nanjing, China. New York: IEEE Press, 2009.
- [6] Cahyadi D, Susilowati E, Arsyansyah M, et al. Development of a rapid-test method for the determination of calcium, zinc, phosphorus, and sulfur in automotive engine oil by WD-XRF (wavelength dispersive X-ray fluorescent)[J]. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, 2020, 980(1): 012050.
- [7] 修俊山, 董丽丽, 林杉, 等. LIBS 与其它原子光谱技术在机油检测中的研究进展[J]. *激光技术*, 2018, 42(4): 505-510.
Xiu J S, Dong L L, Lin S, et al. Research progress of laser induced breakdown spectroscopy and other atomic spectroscopy in engine oil detection[J]. *Laser Technology*, 2018, 42(4): 505-510.
- [8] 李祥友, 刘可, 周冉, 等. 激光诱导击穿光谱技术及应用综述[J]. *中国激光*, 2022, 49(12): 1202003.
Li X Y, Liu K, Zhou R, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy and its application[J]. *Chinese Journal of*

- Lasers, 2022, 49(12): 1202003.
- [9] Chang F, Lu H L, Sun H, et al. Assessment of the performance of quantitative feature-based transfer learning LIBS analysis of chromium in high temperature alloy steel samples[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35(11): 2639-2648.
- [10] 李铸, 张庆永, 孔令华, 等. 基于激光诱导击穿光谱与随机森林识别 GCr15 钢的硬度[J]. 中国激光, 2022, 49(9): 0911002.
Li Z, Zhang Q Y, Kong L H, et al. Hardness characterization of GCr15 steel based on laser-induced breakdown spectroscopy and random forest[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(9): 0911002.
- [11] Li H L, Wang H B, Huang Y C, et al. Plasma characteristics and quantitative analysis of Pb and Ni in soil based on LIBS technology[J]. Optoelectronics Letters, 2020, 16(2): 143-148.
- [12] 陈鹏, 齐超, 刘人玮, 等. 基于支持向量机回归的 LIBS 飞灰含碳量定量分析[J]. 光学学报, 2022, 42(9): 0930003.
Chen P, Qi C, Liu R W, et al. Quantitative analysis of carbon content in fly ash using LIBS based on support vector machine regression[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(9): 0930003.
- [13] Zhao N J, Meng D S, Jia Y, et al. On-line quantitative analysis of heavy metals in water based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Optics Express, 2019, 27(8): A495-A506.
- [14] 李娜, 汤少华, 陆梦洁, 等. 激光波长对水体中激光诱导击穿光谱和空化气泡演化的影响[J]. 光学学报, 2022, 42(18): 41-48.
Li N, Tang S H, Lu M J, et al. Effect of laser wavelength on laser-induced breakdown spectrum and evolution of cavitation bubble in bulk water[J]. Acta Optica Sinica, 2022, 42(18): 41-48.
- [15] 于隽雅, 李宁, 邱选兵, 等. 基于激光诱导击穿光谱的青铜文物清洗评价试验研究[J]. 应用激光, 2021, 41(1): 1801005.
Yu J Y, Li N, Qiu X B, et al. Experimental study on laser cleaning of bronze cultural relics with evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Laser, 2021, 41(1): 1801005.
- [16] Yaroshchyk P, Morrison R J S, Body D, et al. Quantitative determination of wear metals in engine oils using LIBS: the use of paper substrates and a comparison between single- and double-pulse LIBS[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005, 60(11): 1482-1485.
- [17] 修俊山, 刘云燕, 董丽丽, 等. 机油中痕量磨损金属元素的间接烧蚀 LIBS 探测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(9): 2885-2890.
Xiu J S, Liu Y Y, Dong L L, et al. The detection of trace wear elements in engine oil using indirect ablation-laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(9): 2885-2890.
- [18] 郑培超, 李倩雨, 王金梅, 等. 螯合树脂富集辅助激光诱导击穿光谱检测水体中的 Cu 元素和 Mn 元素[J]. 中国激光, 2019, 46(8): 0811001.
Zheng P C, Li Q Y, Wang J M, et al. Detection of copper and manganese in water by laser-induced breakdown spectroscopy based on chelate resin[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(8): 0811001.
- [19] Vinić M, Aruffo E, Andreoli F, et al. Quantification of heavy metals in oils with μL volume by laser induced breakdown spectroscopy and minimizing of the matrix effect[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2020, 164: 105765.
- [20] Lu H, Hu X J, Ma L, et al. Measurement of the molecular ratio of Aluminum electrolytes using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2020, 164: 105753.
- [21] 孙通, 刘津, 甘兰萍, 等. 最小二乘支持向量机和内标法的乐果农药含量 LIBS 检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(4): 1251-1255.
Sun T, Liu J, Gan L P, et al. Detection of dimethoate content with laser induced breakdown spectroscopy combined with LSSVM and internal standard method[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(4): 1251-1255.
- [22] 潘立剑, 陈蔚芳, 崔榕芳, 等. 基于激光诱导击穿光谱与径向基函数神经网络的铝合金定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(19): 193002.
Pan L J, Chen W F, Cui R F, et al. Quantitative analysis of aluminum alloy based on laser-induced breakdown spectroscopy and radial basis function neural network[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(19): 193002.
- [23] 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.