

窗口可变滑动相关分析方法在激光诱导击穿光谱谱线自动识别中的应用

刘立拓 刘建国 赵南京* 王寅 王春龙 石焕 马明俊 陈东 张玉钧 刘文清

(中国科学院安徽光学精密机械研究所中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

摘要 激光诱导击穿光谱(LIBS)谱线具有很窄的展宽,且光谱仪因外界温度条件的变化存在波长漂移,光谱数据为离散数字信号,受噪声、谱线重叠及连续背景的影响,信号存在失真和变形。而目前光谱仪自带谱线识别分析软件主要以“就近原则”为主,错误率较高,必须依赖于人眼的观察对比。针对这个问题,在研究 LIBS 光谱特性的基础上,提出了一种窗口可变滑动相关分析方法(CAASW),用于激光诱导击穿光谱谱线自动识别。以土壤标准物质为样品,对该方法进行了实验分析和评价,与光谱仪自带分析识别软件相比,CAASW 明显提高了识别准确率和识别速度,最终实现了谱线的自动识别。

关键词 激光技术;激光诱导击穿光谱;相关分析;自动识别;土壤样品

中图分类号 O433.5⁺4; O241.5 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/AOS201232.1030002

Application of Correlative Analysis with an Alterable and Scannable Window in Spectral Automatic Recognition Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Liu Lituo Liu Jianguo Zhao Nanjing Wang Yin Wang Chunlong Shi Huan
Ma Mingjun Chen Dong Zhang Yujun Liu Wenqing

(Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Institute of Anhui Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract The width of spectral line acquired by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is narrow. Spectrometer exists wavelength shift as the temperature of external environment is changing. The discrete digital spectral data is influenced by noise, spectral overlap, and continued background emission. The signal has distortion and deformation. The method of spectral line recognition in current spectrometer software is maily the principle of proximity which results in high error rate and depends on people's observation. Considering this problem, based on the study of characteristic of LIBS, A method of correlative analysis with an alterable and scannable window (CAASW) is presented in spectral automatically recognition of laser-induced breakdown spectroscopy. In experiment, using soil sample, the process of the method is analyzed and the results are evaluated. Compared with the spectral recognition software of spectrometer, the CAASW is more exact and less time spending, and it can recognize spectral lines automatically.

Key words laser technique; laser induced breakdown spectroscopy; correlative analysis; automatical recognition; soil sample

OCIS codes 300.6365; 300.2140; 300.6170

收稿日期: 2012-04-19; 收到修改稿日期: 2012-05-23

基金项目: 国家自然科学基金(60908018)、国家重大科技专项(2008ZX07527, 2009ZX07420)、中国科学院知识创新工程重大项目(kzcx-1yw06-01)和安徽省科技计划项目(083H3b1581)资助课题。

作者简介: 刘立拓(1982—),男,博士研究生,主要从事激光光谱数据处理方法方面的研究。

E-mail: liulituo@mail.ustc.edu.cn

导师简介: 刘建国(1968—),男,教授,博士生导师,主要从事环境污染光学监测新技术、目标散射特性和遥感监测技术等方面的研究。E-mail: jgliu@aiofm.ac.cn

* 通信联系人。E-mail: njzhao@aiofm.ac.cn

1 引 言

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 是当前探测物质成分信息的一项新技术。利用激光激发物质产生等离子体,然后用适当的探测系统得到等离子体中含有物质成分信息的光谱信号,再采取一定的数据处理方法提取物质成分信息。与传统的物质成分分析方法相比,LIBS 技术具有实时、快速、原位检测等特点。随着激光技术的飞速发展,LIBS 技术正逐渐走向成熟,并在各个领域开展了广泛的研究,正发展成为一种极具应用前景的物质成分检测技术^[1~7]。

作为一种物质成分探测技术,LIBS 与其他技术一样要对数据进行光谱分析,当然 LIBS 光谱有其自身的特点,比如,谱线主要是很窄的洛伦兹型展宽^[8,9]、谱线存在自吸收^[10~13]、谱线种类繁多且具有微量量级的时间演化过程等。对 LIBS 光谱进行分析也必然要结合 LIBS 光谱自身的特点。而且,在某种程度上讲,LIBS 光谱分析要比其他技术的光谱分析要困难得多,对于物质组分复杂的土壤样品中痕量重金属元素检测尤其如此。现在面对的首要问题是,如何在错综复杂、种类繁多的光谱数据中识别并提取出相对较弱的光谱信号,然后才能根据一定的方法建立浓度-强度模型,反演出所要测量物质成分的浓度。因此,谱线识别是 LIBS 光谱分析的首要问题,也是定量分析的前提。

LIBS 技术用于物质成分识别分类相对来讲比较成熟,主要是依赖于对元素特征谱线的识别。目前,在 LIBS 谱线识别过程中,大部分研究者是通过经验对谱线直接进行归属,并没有给出识别的方法;有部分研究者研究了一些识别方法,其中, Nordstrom^[14] 利用美国国家标准技术研究所 (NIST) 标准光谱数据库绘制模拟图,并与 LIBS 实验数据图进行观察对比的方法分别对空气中的 N_2 和 O_2 气的原子态和第一离子态谱线进行了识别;谢承利^[15] 在煤质 LIBS 检测过程中,对谱线归属进行了总结,在综合考虑谱线跃迁几率、等离子体演化特性以及谱线族谱线协同存在性的基础上,优先考虑 NIST 标准谱线库中强度比较大的谱线的方法对谱线进行归属识别;元洪兴等^[16] 提出了基于标准样品原子谱线的元素识别方法,即在探测未知元素之前对一组高浓度、已知组分的标准样品进行 LIBS 测量,然后再与未知样品的 LIBS 实验数据对比分析实现元素识别。这些根据 NIST 数据库标准谱线或根据已知组分标准样品进行对比分析的方法共同之处都是利用人眼观察对比相似性,而并没有给出

一个相似性程度指标。这种依赖于人的视觉的方法有三个缺点:1) 人们往往通过某一条特征谱线的存在与否来判断元素的有无,而缺少全局或某个光谱范围内的考虑,而且 LIBS 等离子体存在自吸收现象,某些元素 (尤其是痕量元素) 的光谱会因为自吸收效应而消失;2) 在实际实验中,某种元素各条谱线的强度比例关系不一定与 NIST 数据库中的比例关系相一致,实验人员会因此而混淆,导致误判;3) 依赖于人的视觉必然造成时间上的浪费。

目前,某些基于 LIBS 技术开发的光谱仪器,具有谱线自动识别功能,但主要是以“就近原则”对谱线进行标识,错误率可想而知。因此,研究谱线识别的新方法尤其是利用计算机实现谱线自动识别的新方法将大大提高识别效率,节省识别时间,并能为基于 LIBS 技术的仪器提供自动化分析平台,有利于其商业化。本文主要围绕谱线识别方法进行讨论,在大量研究工作的基础上,提出了一种谱线自动识别的新方法,即窗口可变滑动相关分析方法,有效的提高了谱线识别的速度和准确率,提高了谱线识别的自动化程度。

2 实验系统

实验系统如图 1 所示,采用 Nd:YAG 波长 1064 nm 激光器,脉宽为 6 ns,脉冲重复频率为 1~20 Hz,脉冲能量 50 mJ;光谱仪 (Oceanoptics HR2000+) 测量波长范围:300~500 nm,分辨率 0.1 nm,两个聚焦镜均为石英透镜,样品台由步进电机控制其转动,首先通过计算机控制光谱仪使其向激光器发送晶体管-晶体管逻辑电平 (TTL) 信号使激光器出光,激光经过全反镜垂直入射到聚焦镜,再经聚焦镜聚焦作用到样品上,产生的激光等离子

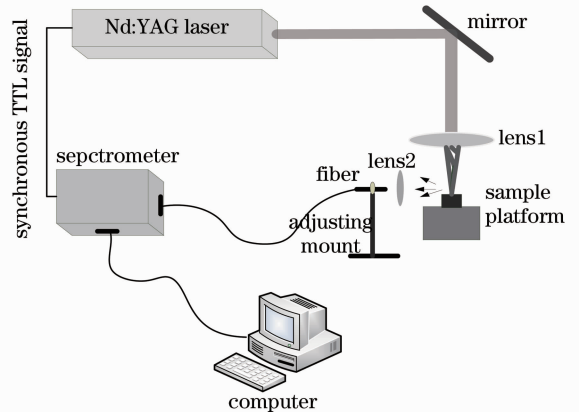


图 1 激光诱导击穿光谱系统结构

Fig. 1 Structure of LIBS system

体通过另外一个聚焦镜收集耦合到光谱仪光纤输入端,最后通过光谱仪将探测到的离散的等离子体数字信号输入到上位机进行处理。

3 窗口可变滑动相关分析方法

3.1 光谱局部相关性分析与模拟

相似性测度的表示形式很多,可以归结为两矢量间的距离测度和方向测度两类。本文采用两矢量的方向相近程度来表示,设两矢量 $\mathbf{y} = (y_1, y_2, \dots, y_n)$, $\mathbf{z} = (z_1, z_2, \dots, z_n)$ 表示两个数据集样本。其相似性测度为

$$r(\mathbf{y}, \mathbf{z}) = \frac{(\mathbf{z} - \bar{\mathbf{z}})'(\mathbf{y} - \bar{\mathbf{y}})}{[(\mathbf{z} - \bar{\mathbf{z}})'(\mathbf{z} - \bar{\mathbf{z}})(\mathbf{y} - \bar{\mathbf{y}})'(\mathbf{y} - \bar{\mathbf{y}})]^{1/2}}, \quad (1)$$

式中 $\bar{\mathbf{z}}$ 和 $\bar{\mathbf{y}}$ 分别表示两数据集的平均矢量。它实际上是数据中心化后的矢量夹角余弦^[15],表示成数据集样本求和的形式:

$$r(\mathbf{y}, \mathbf{z}) = \frac{\sum_i (z_i - \bar{z})(y_i - \bar{y})}{\left[\sum_i (z_i - \bar{z})^2 \sum_i (y_i - \bar{y})^2 \right]^{1/2}}, \quad (2)$$

(1)式和(2)式中的 r 也称为非线性相关系数^[17],简称相关系数,它表示了二个矢量或两列数据样本的相似性或相关性程度。

在光谱模拟研究中,以洛伦兹函数模拟不同元素的发射谱线,可表示为

$$I_{ij} = \frac{2A_j \omega_j}{4\pi(x_i - \lambda_j)^2 + \pi\omega_j^2}, \quad (3)$$

式中 I_{ij} 表示第 j 个峰位的第 i 个数据点, ω_j 代表第 j 个峰位的谱线半宽, λ_j 表示第 j 个峰位。 A_j 可以用中心峰强度来代替,最后(3)式可简化为

$$I_{ij} = \frac{I_{0j} \omega_j^2}{4(x_i - \lambda_j)^2 + \omega_j^2}, \quad (4)$$

式中 I_{0j} 代表第 j 个峰中心强度,其值可以从 NIST 数据库中查得。(4)式是理想情况下单个谱线展宽的洛伦兹函数形式。当考虑到谱线叠加和 LIBS 光谱的连续背景辐射时,谱线可表示为

$$I_i = a_k \sum_j I_{ij} + D = a_k \sum_j \frac{I_{0j} \omega_j^2}{4(x_i - \lambda_j)^2 + \omega_j^2} + D, \quad (5)$$

式中 D 为连续背景, a_k 为模拟光谱强度的比例系数,下角标表示不同的元素,表征不同的谱线系列。 a_k 决定了模拟光谱图中光谱的绝对强度。由 NIST 库提供峰位信息,再根据(5)式便可以绘制出某一光谱范围内的光谱模拟图。设 $\mathbf{y} = (y_1, y_2, \dots, y_n)$ 为

实测光谱强度, $\mathbf{z} = (z_1, z_2, \dots, z_n)$ 为相应的模拟光谱强度,则 $z_i = I_i, i = 1, 2, \dots, n$,将(5)式代入(2)式后,便可以利用最小二乘原理计算当 r 达到最大时比例系数 a_k 的值。

建立好模型后,接着就要考虑如何将模型运用到实际问题分析当中去,当对某一波段的实验数据进行识别时,首先要识别的是波段内特征比较明显的谱线,一般为强度最大的谱线,具体操作是,查询 NIST 数据库,确定此最强峰可能的元素归属,然后对每一种元素在该波段范围内的标准谱进行模拟,方法如上所述,得到模拟谱图后与实际数据谱图进行相关性分析,求出相关系数。相关系数最大对应的元素为该谱线的归属元素。接着对其他强度比较明显的特征谱线进行识别,按(5)式给出的模型进行叠加。再进行相关性分析,最后识别所有的谱线。按此过程的思路,此分析方法可以称为局部相关性分析。具体操作过程详见相关文献[18]。

3.2 窗口可变滑动相关分析

局部相关性分析的思想,主要的依据是每种元素的发射谱线分布都有一定的连续性或准连续性,很少能碰到在一定波段内只有一个完全孤立峰的情况。而面对数据量很大的土壤样品全谱,如果单独对某一种或几种元素建立模型,在全谱中求相关,势必得到非常差的相关系数值,因为这些元素加起来的特征谱线在全谱中也仅仅是占很小的比例,其余的特征将会对相关计算结果产生极大的干扰或者“负作用”,而选择一个较小的范围便会突显某些元素的特征,而这些特征将对相关计算起到主要的“正作用”。因此在进行谱线识别时,能否选择一段波长范围,即一个窗口,然后设定一个步长让这个窗口在全谱范围内滑动,滑到的地方进行局部相关计算,将对相关系数计算中起主要“正作用”的特征谱线识别出来,当完成一次全谱滑动后,将有一部分特征谱线被识别标记出来,剩下的没被识别的特征将在下一次窗口滑动中进行识别,而当进行第二次滑动时,将窗口缩小以突显更加“细微”的特征谱线对相关系数计算起到的“正作用”。而在第一次滑动过程中被识别标记出的特征谱线,在第二次窗口滑动中作为已知特征叠加入相关性计算中。当完成第二次窗口滑动,又将有一部分特征谱线被识别标记。然后进行第三次,第四次,直到将所有的或绝大部分特征谱线识别出来为止。根据谱线的展宽机制和光谱仪的采样间隔,窗口不能太大,也不能太小,最小要大于谱线的展宽,至于窗口设置多大,要根据实际样品的光

谱复杂程度而定,一般几个谱线的宽度比较合适。

根据以上描述,建立公式得

$$r_i = \frac{\sum_{i=1}^W (x_{l+i} - \bar{x})(y_{l+i} - \bar{y})}{\left[\sum_{i=1}^W (x_{l+i} - \bar{x})^2 \sum_{i=1}^W (y_{l+i} - \bar{y})^2 \right]^{1/2}}, \quad (6)$$

式中 W 为窗口宽度, $l = na, n = 0, 1, 2, \dots, a$ 为步长,可为数据点数。(6) 式为滑动局部相关公式。随着 n 的增大,窗口将在全谱范围内按一定步长滑动。

4 实验结果与讨论

实验对山东掖县焦家黄棕壤土壤成分分析标准样品(地球物理地球化学勘查研究所)进行了测量与分析,对样品表面同一点重复测量 20 次累加平均,光谱仪积分时间为 1 ms。图 2 为实验采集到的一段从 430~460 nm 的光谱数据,为了简单说明窗口可变滑动相关分析方法的具体过程,将图 2 视为全谱,窗口进行一次移动,即考察的是两幅局部图。

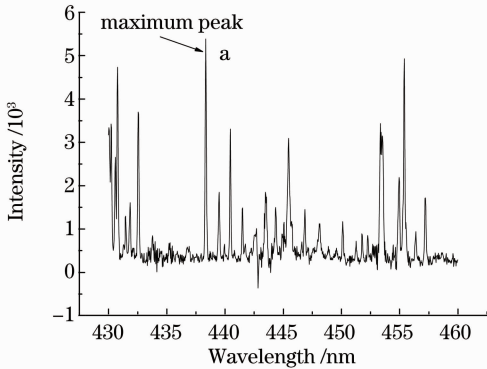


图 2 实验光谱数据(全谱)

Fig. 2 Experimental spectra (holistic spectra)

按上述的方法,首先要识别谱图中最大的特征峰,即图 2 中的峰 a,查询土壤谱线数据库后,发现接近于该峰的元素谱线主要为: SeII: 438. 29 nm、FeI: 438. 354 nm、VI: 438. 472 nm、CrI: 438. 498 nm 等谱线。分别对这些元素在 430~450 nm 绘制标准模拟图,并根据(2)式可以得到相应的相关系数如表 1 所示。从表中可以看出,FeI: 438. 354 nm 的谱线相关系数最大,其余都比较小,而且 V 和 Cr 元素都出现负相关情况,这说明出现了特征相反的情况(所谓特征相反是指实验谱中特征不明显的地方,模拟谱中特征非常明显,而实验谱中特征明显的地方,模拟谱中不明显)。

表 1 全谱相关系数计算结果

Table 1 Results of correlative coefficient for the holistic spectra

Lines /nm	r
SeII: 438. 29	0. 129
FeI: 438. 354	0. 52
VI: 438. 472	-0. 0503
CrI: 438. 498	-0. 0437

下面给出了 Fe 在 430~460 nm 波段范围内的模拟谱与实验谱的对比情况,如图 3 所示。很显然即便是 Fe 的相关性最大,也只有 0. 52,如果将相关系数的识别阈值设为 0. 6 或者更高,在这次相关分析中图 2 中谱线 a,将不会被识别出(在相关系数用于相似性分析过程中,能够达到 0. 6 的相关性已经可以认为两者具有相似性)。因此为了突显被识别谱线所属元素的特征,减小起“负作用”或称负相关的特征,应该将波段范围缩小,即设置一窗口,对光谱进行局部相关性分析,然后移动窗口,对全谱扫描。在实际操作中,将窗口设置为 20 nm,步长设置为 10 nm,图 4 为 430~450 nm 波段局部范围内,与 Fe 模拟谱相关性分析,其相关系数提高到 0. 64。这时可以认为图 2 中峰 a 已被识别为 FeI: 438. 354 nm。同时,Fe 在该波段的一系列谱线也将被识别。同样的方法,对该局部图中特征比较明显的其他谱线进行局部相关性计算,不同的是模拟公式中将加入已被识别的谱线项,如(5)式所示。相关性阈值最大且能够达到 0. 6 以上的元素谱线将被认为已被识别,否则将放到缩小窗口后的第二轮滑动过程中去。然后移动窗口到 440~460 nm 波段,对该波段内最大特征进行识别,如图 5 所示,b 为最大峰,为了确定 b 的归属,查询 NIST 数据库,发现 SiIII: 455. 4 nm、BaII: 455. 403 nm、PII: 455. 483 nm 都比较接近峰 b,经过(6)式的计算后,上述谱线对应元素在该局部谱线系列的相关系数如表 2 所示,每种元素的局部相关系数都没有达到 0. 6。因此谱线在这轮滑动相关中没有被识别。其中 Ba 达到相关性达到最大,其值为 0. 48。小于 0. 6,图 6 为 Ba 在该局部的模拟谱与实际谱的对比情况,虽然 Ba 在该波段内只有一个特征峰较为明显,但因峰 b 在该局部为最明显的光谱特征,所以仍然能够达到 0. 48 的相关系数数值。可以推测,当缩小小窗口后,Ba 的相关系数肯定达到很大的值。

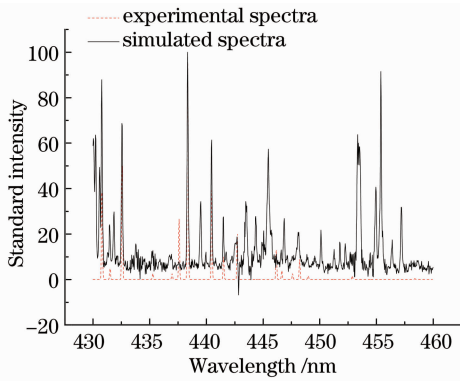


图 3 全谱波段内 Fe 实验谱与模拟谱对比
Fig. 3 Comparing between experimental and simulated spectra for Fe in holistic spectra

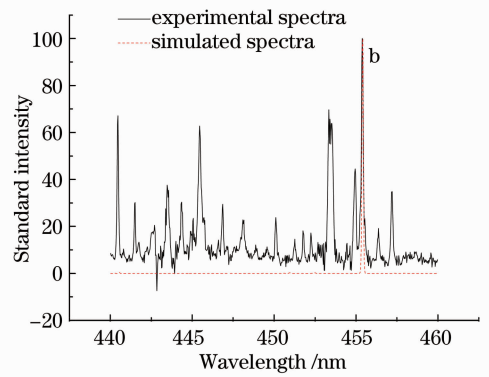


图 6 Ba 440~460 nm 谱线系列实验谱与模拟谱对比
Fig. 6 Comparing between experimental and simulated spectra for Ba in 440~460 nm

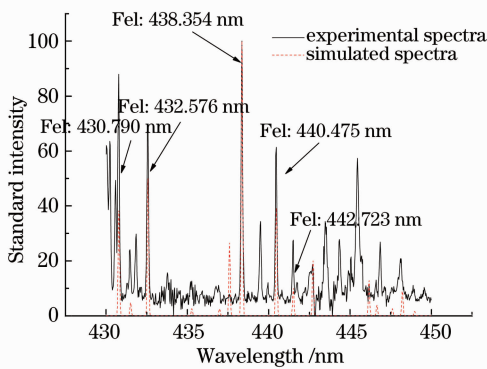


图 4 Fe 的局部相关性分析

Fig. 4 Correlative analysis of partial spectra for Fe

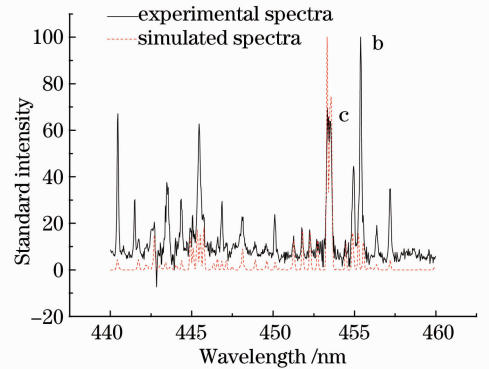


图 7 Ti 局部系列实际谱与模拟谱对比

Fig. 7 Comparing between experimental and simulated partial spectra for Ti

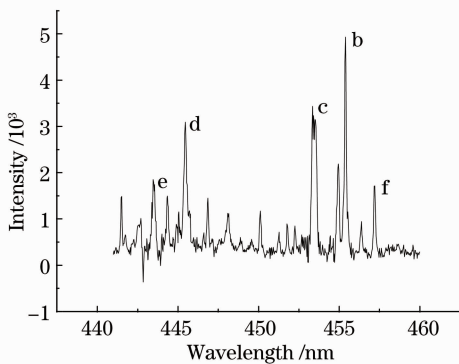


图 5 440~460 nm 局部光谱图

Fig. 5 Partial spectra in 440~460 nm

波段内将最显著的特征识别出,这将影响其他峰位的识别。图 5 中的峰 d、e、f 同样如此。这样第一轮窗口滑动结束。

进入第二轮滑动之前,要缩小窗口,调整步长,这样很多“细微”的特征将被识别出来。下面主要对图 5 中峰 b、c、d、e、f 在第二轮滑动的识别情况进行分析。窗口设置为 10 nm,步长为 5 nm。缩小窗口后,表 2 中各元素的局部相关系数如表 3 所示。

表 3 450~460 nm 各元素局部相关系数

Table 3 Partial correlative coefficient for each element in 450~460 nm

Element	Si	Ba	P
<i>r</i>	0.371	0.604	-0.0308

从表中可以看出所有元素的相关系数都增大,而且 Ba 的相关系数超过了阈值。因此图 5 中谱线 b 被识别。对于图 5 中峰 c 应用同样的分析方法,只不过在该局部要对已知的峰 b 进行叠加,峰 c 的识别情况如图 8 所示,相关系数达到 0.88。最后全谱识别的谱线如图 9 所示,对应谱线结果如表 4 所示。

表 2 440~460 nm 各元素局部相关系数

Table 2 Partial correlative coefficient for each element in 440~460 nm

Element	Si	Ba	P
<i>r</i>	0.28	0.48	-0.058

接下来,将对图 5 中峰 c 进行识别,从图 7 中可以看出,c 峰很可能为 Ti 的谱线,但其局部相关系数为 0.58,没有达到阈值,主要是因为并没有将该

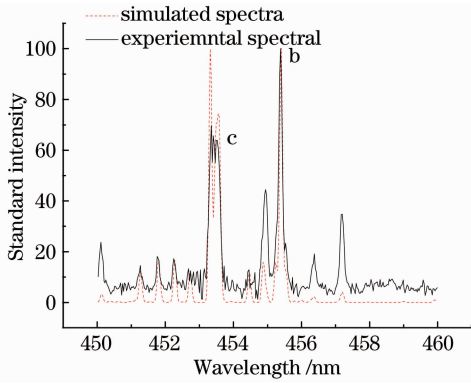


图 8 450~460 nm 局部相关情况

Fig. 8 Situation of partial correlation in 450~460 nm

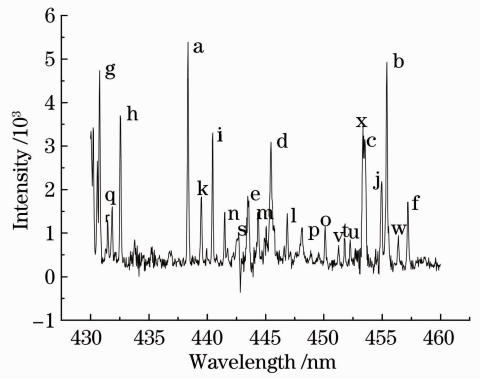


图 9 全谱识别结果

Fig. 9 Results of recognition for holistic spectra

表 4 全谱识别结果

Table 4 Results of recognition for holistic spectra

Code	a	b	c	d	e	f
Lines /nm	FeI: 438.354	BaII: 455.403 nm	Ti: 453.558	CaI: 445.478	CaI: 443.496	Ti: 457.198
Code	g	h	i	j	k	l
Lines /nm	CaI: 430.774	FeI: 432.576	Fe: 440.475	TiI: 454.877	TiII: 439.504	OI: 446.941
Code	m	n	o	p	q	r
Lines /nm	TiII: 444.38	MnI: 441.488	CsII: 450.155	TiI: 448.126	CaI: 431.865	TiI: 431.48
Code	s	t	u	v	w	x
Lines /nm	CaI: 442.544	TiI: 451.803	TiI: 452.28	TiI: 451.274	TiI: 456.343	TiI: 453.324

5 结 论

基于光谱局部相关性分析的窗口可变滑动相关谱线识别方法,将复杂的样品谱图区域化,既能突显被识别谱线在整个相关分析中的影响权重,又能以滑动的形式,实现对全谱的识别,而在缩小窗口后,将突显更加细微的谱线特征,可以实现对绝大部分谱线的识别。准确率明显高于常规识别方法,识别速度也得到提高,并实现识别的自动化,智能化。为 LIBS 技术的进一步研究以及在实际应用中的发展提供了基础。

参 考 文 献

- 1 C. B. Stipe, B. D. Hensley, J. L. Boersema *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy of steel: a comparison of univariate and multivariate calibration methods [J]. *Appl. Spectros.*, 2010, **64**(2): 154~160
- 2 E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli *et al.*. A numerical study of expected accuracy and precision in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma [J]. *Spectrochimica Acta Part B.*, 2007, **62**(12): 1287~1302
- 3 K. E. Eseller, M. M. Tripathi, Fang-Yu Yueh *et al.*. Elemental analysis of slurry samples with laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl. Opt.*, 2010, **49**(13): C21
- 4 R. A. Multari, D. A. Cremers, J. M. Dupr *et al.*. The use of laser-induced breakdown spectroscopy for distinguishing between bacterial pathogen species and strains [J]. *Appl. Spectros.*

2010, **64**(7): 750~759

- 5 Wang Chuanhui, Dai Lin, Zhang Xianyi *et al.*. Investigation on laser-induced breakdown spectroscopy of AlCl₃ water solution [J]. *Chinese J. Lasers*, 2006, **33**(9): 1191~1194
王传辉,戴琳,张先隼等. AlCl₃ 水溶液的激光诱导击穿光谱研究 [J]. *中国激光*, 2006, **33**(9): 1191~1194
- 6 Yao Shunchun, Lu Jidong, Lu Zhimin *et al.*. Influence of sample morphology on laser ablation properties of coal [J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, **29**(1): 1127~1130
姚顺春,陆继东,卢志民等. 样品形态对燃煤的激光烧蚀特性影响分析 [J]. *光学学报*, 2009, **29**(1): 1127~1130
- 7 Dong Meirong, Lu Jidong, Li Jun *et al.*. Properties of laser-induced breakdown spectroscopy between liquid steel and solid steel [J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, **31**(1): 0130001
董美蓉,陆继东,李军等. 液相和固相钢铁的激光诱导击穿光谱特性 [J]. *光学学报*, 2011, **31**(1): 0130001
- 8 Writing Group of Emission Spectral Analysis. Emission Spectral Analysis [M]. Beijing: Metallurgical Industry Press, 1977. 22~23
发射光谱分析编写组. 发射光谱分析[M]. 北京:冶金工业出版社, 1977. 22~23
- 9 D. A. Cremers, L. J. Radziemski. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [M]. Cambridge: Cambridge University, 2006. 25~26
- 10 Yu Liangying, Lu Jidong, Zhang Juan *et al.*. Overview of laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser Technology*, 2004, **28**(1): 104~107
余亮英,陆继东,张娟等. 激光感生击穿光谱及研究现状[J]. *激光技术*, 2004, **28**(1): 104~107
- 11 Wang Zhe, Feng Jie, Li Zheng *et al.*. Improving the laser-induced breakdown spectroscopy measurement accuracy [J]. *J. Tsinghua University*, 2010, **50**(8): 1263~1266
王哲,冯杰,李政等. 提高激光诱导等离子体光谱测量精

- 度[J]. 清华大学学报, 2010, **50**(8): 1263~1266
- 12 Chen Kai, Lu Judong. Determination of potassium concentrations in compound fertilizer with laser induced breakdown spectroscopy [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2011, **23**(2): 294~297
陈凯, 陆继东. 复混肥中钾含量的激光诱导击穿光谱分析[J]. 强激光与粒子束, 2011, **23**(2): 294~297
- 13 Hou Huaming, Li Ying, Lu Yuan *et al.*. Time-resolved evaluation of self-absorption in laser induced plasma from nickel sample[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(3): 595~599
侯华明, 李颖, 卢渊等. 激光诱导镍等离子体的自吸收时间分辨特性研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, **31**(3): 595~599
- 14 R. J. Nordstrom. Study of laser-induced plasma emission spectra of N₂, O₂, and ambient air in the region 350 nm to 950 nm[J]. *Appl. Spectros.*, 1995, **49**(10): 1490~1499
- 15 Xie Chengli. Study of the Spectral Data Processing in Laser Induced Breakdown Speetroscopy Analysis and Its Aplication in Elemental Analysis of Coal[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2009. 34~36
谢承利. 激光诱导击穿光谱数据处理方法及在煤分析中的应用[D]. 武汉: 华中科技大学, 2009. 34~36
- 16 Qi Hongxing, Shu Rong, Ma Demin *et al.*. Elemental recognition method based on laser-induced break down spectroscopy[J]. *J. Infrared and Millimeter Waves*, 2007, **26**(1): 53~55
齐洪兴, 舒嵘, 马德敏等. 基于激光诱导离解光谱技术的元素识别方法[J]. 红外与毫米波学报, 2007, **26**(1): 53~55
- 17 Zhang Shiqiang, Lü Jieneng, Jiang Zheng *et al.*. Study of the correlation coefficients in mathematical statistics[J]. *Mathematics in Practice and Theory*, 2009, **39**(19): 103~107
张世强, 吕杰能, 蒋峥等. 关于相关系数的探讨[J]. 数学的实践与认识, 2009, **39**(19): 103~107
- 18 Liu Lituo, Liu Jianguo, Zhao Nanjing *et al.*. Study on the automatic recognition method of elemental spectra in laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, **32**(1): 20~24
刘立拓, 刘建国, 赵南京等. 激光诱导击穿光谱元素谱线自动识别方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, **32**(1): 20~24

栏目编辑: 李文喆