

通过二次回归正交设计对激光诱导击穿光谱 实验参数优化建模

孙兰香 辛 勇 丛智博 李 洋 齐立峰

(中国科学院沈阳自动化研究所网络化控制系统院重点实验室, 辽宁 沈阳 110016)

摘要 激光诱导击穿光谱(LIBS)为多元素同时分析提供了一种简单、快速的分析工具。对 LIBS 多元素同时分析时实验参数优化,提出了一个“综合信背比(ISBR)”的优化目标函数。基于二次回归正交设计(QROD)构建了激光脉冲能量、检测延时、样品距透镜距离、积分时间这些因素对目标函数影响的多因素模型。结果表明,目标函数可以顾及多条谱线性能,为多元素同时分析提供参数优化的依据。利用 QROD 方法建立多因素模型,可以获得比单因素逐个优化更优的实验条件,并大大减少了实验次数。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;二次回归正交设计;多因素模型;综合信背比

中图分类号 O433.4; TH83 文献标识码 A doi: 10.3788/AOS201434.0530003

Optimization Modeling for Experimental Parameters of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy by Quadratic Regression Orthogonal Design

Sun Lanxiang Xin Yong Cong Zhibo Li Yang Qi Lifeng

(Key Laboratory of Networked Control Systems, Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang, Liaoning 110016, China)

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) offers a simple and fast tool for multi-element simultaneous analysis. For optimizing experimental factors in LIBS multi-element simultaneous analysis, an objective function, named “integrated signal-to-background ratio (ISBR)”, is proposed. The coupling influences of the laser energy, measuring time delay, distance between lens and samples, and integration time on the objective function are modeled based on the quadratic regression orthogonal design (QROD). Experimental results indicate that the objective function can contain multiple spectral properties and can provide a standard for the selection of experimental conditions in multi-element analysis. By the multi-factor model built through the QROD, more optimal experimental parameters can be obtained and less experimental numbers are needed than by the single factor experiments.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; quadratic regression orthogonal design; multi-factor models; integrated signal-to-background ratio

OCIS codes 300.6365; 300.2140; 300.6170; 300.6210

1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)分析技术因其简单、快速、无需样品制备或仅需简单样品制备等优点,在非破坏性测量、原位检测、远程探测等方面展示着独有优势,在光谱分析领域受到高度重视^[1-2]。近些年,LIBS开始应用于工业工程^[3-4]、环境工程^[5-6]、深空探测^[7-9]、艺术品鉴定^[10-11]等行业。

LIBS作为一种物质成分定量分析技术,若想获

得高度的重复性和精确的量化结果,需要以优化的实验条件为依托。LIBS系统分析性能受到多种实验条件的影响,例如:激光脉冲能量、激光波长、脉冲宽度、检测延时、光收集器件的几何位置、样品表面特征、空间束缚等。Russo等^[12]研究了激光能量与光谱强度的关系,指出当激光能量密度超过等离子体激发阈值时,谱线强度随能量密度线性提高,但最终会达到饱和。Abdellatif等^[13-14]研究了不同波长

收稿日期:2013-11-11;收到修改稿日期:2013-12-28

基金项目:国家863计划(2012AA040608)、国家自然科学基金(61004131)、中国科学院科研装备研制项目(YZ201247)

作者简介:孙兰香(1980—),女,博士,副研究员,主要从事光谱分析、仪器仪表等方面的研究。

E-mail: sunlanxiang@sia.cn

对激发等离子体的影响,发现在长波长下等离子体的温度高,在短波长下等离子体的电子密度大、谱线强度高。姚顺春等^[15]研究了垂直方向和侧方向两种信号收集方式对光谱强度和信号重复性的影响,在其实验结构中同方向获得的信号稳定性更好。Zhou等^[16-17]研究了柱形空间束缚对等离子体信号的影响,结果表明通过合适的柱形束缚不仅能够提高信号强度,还能够提高信号的稳定性。在检测延时方面也有大量相关的研究,包括单激光脉冲情况和多激光脉冲情况^[18-21]。Tognoni等^[22]从实验角度总结了激光特征、观测时间、环境气体、装置几何安排等因素对等离子体特性的影响。

对实验因素的研究可以找出实验条件对光谱性能的影响规律,从而找出最佳的实验条件,提高光谱分析的性能。当前,在LIBS的因素分析中都是研究单因素影响规律,即固定其他因素,只改变一种因素来研究该因素对谱线性能的影响,多因素之间的交互作用研究目前还未见报道。在因素间存在交互作用情况下,单因素分析并不能得到最优的实验条件。

本文研究了激光能量、检测延时、积分时间、样品距透镜距离对光谱性能的影响,利用二次回归正交设计方法建立了多因素影响模型,并通过模型研

究了多因素对谱线性能的耦合作用。同时,提出了一个兼顾多条谱线性能的目标函数,为多元素同时分析提供了因素选择依据。

2 实验系统及样品

图1为实验装置示意图。为了验证方法的通用性,实验采用两套系统进行实验和验证。图1(a)中,激光器为Big sky的CFR 200型Nd:YAG激光器,波长为1064 nm,脉冲宽度约10 ns,最高脉冲能量200 mJ;激光束经平凸透镜会聚于样品表面激发等离子体,平凸透镜的直径为30 mm,焦距为150 mm;光谱仪为海洋光学的LIBS2500光纤光谱仪,波长响应范围为200~980 nm,光学分辨率约为0.1 nm,配合七合一光纤;样品放在电动位移台上,位移台可水平和垂直方向移动。图1(b)中,激光器为Litron的NANO SG 120型Nd:YAG激光器,波长为1064 nm,脉冲宽度约7 ns,最高脉冲能量120 mJ;光谱仪为英国Andor公司的ME5000,波长响应范围为230~975 nm,分辨率约0.1 nm,配合增强型电荷耦合器件(ICCD)探测器,单束光纤收集。

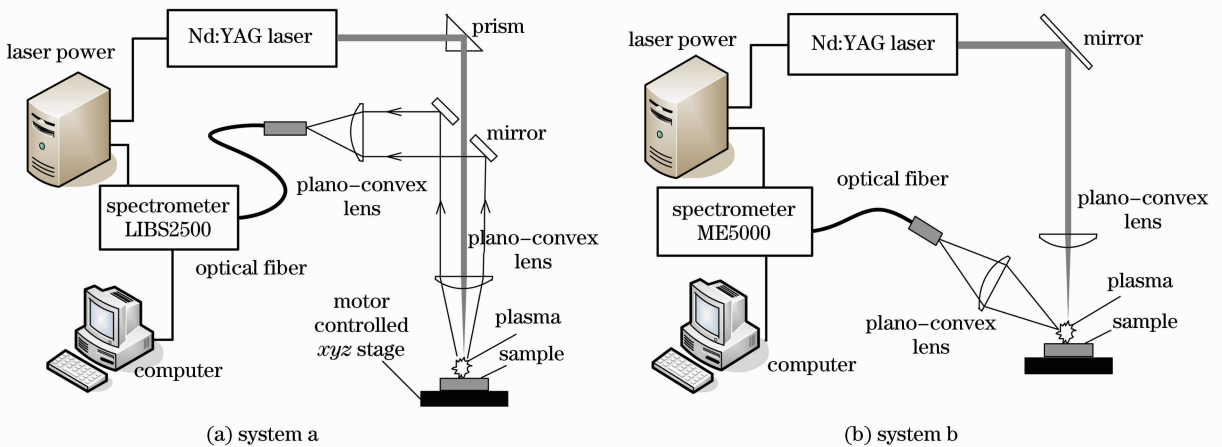


图1 两套实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of two sets of experimental system

实验样品为一块标准高合金钢样品 GBW 01605,其元素组成及所用到的分析谱线信息如表1所示。两台光谱仪分辨率相似,可以选择同样的分析谱线。

3 方 法

3.1 实验设计

LIBS系统中,激光能量、检测延时、积分时间、

测量距离这4个因素是对信噪比或信背比(SBR)影响较大的因素,为了提高定量分析精度,在定量分析前一般都需要对这几个参数进行优化。而其他一些因素,如激光波长、脉冲宽度、光学收集角度等,在既定系统下很难再进行优化,因此,只针对这4个因素开展研究。这4个因素对信噪比或信背比的影响一般都呈现先增加后降低的趋势^[12,18-20,23-24],假设这种趋势可以用抛物线近似描述,那么采用实验设

表 1 样品组成元素的浓度及所选分析线

Table 1 Mass traction of the elements in the sample and selected analytical lines

Element	Mass fraction /%	Analytical line /nm
Cu	0.056	Cu (I) 324.754
Cr	14.26	Cr (II) 286.257
Mn	0.130	Mn (I) 403.076
Ti	0.041	Ti (II) 337.28
V	0.059	V (I) 437.923
Ni	0.500	Ni (I) 341.476
Fe	84.544	Fe (I) 371.993 Fe (I) 295.39
Others	0.410	

计中常用的二次回归正交实验设计(QROD)方法构建多因素模型是合理的。QROD 方法利用正交实验正交性的特点,使实验安排具有“均衡分散性”与“整齐可比性”。此外,其利用回归分析方法中的最小二乘原理,通过实验数据建立因素间的数学模型,描述因素及因素间交互作用,便于进行分析、预测和最优化控制^[25]。

实验进行三因素和二因素两种方案。对实验系统 a 进行了三因素实验和二因素实验,对实验系统 b 进行了三因素实验。系统 a 中的三个因素为激光脉冲能量、检测器相对于激光脉冲的检测延时、样品与透镜间距离,二因素是指固定样品与透镜间距离后激光脉冲能量和检测器相对于激光脉冲的检测延时两个因素。系统 b 中的三个因素为激光脉冲能量、检测器相对于激光脉冲的检测延时、检测器积分时间。

设实验中考虑的因素为 $z_j (j=1,2,3)$,用上标 a 代表系统 a,用上标 b 代表系统 b,各因素实验区间设计为 $50 \text{ mJ} \leq z_1^a \leq 200 \text{ mJ}$, $-2.5 \mu\text{s} \leq z_2^a \leq 3.75 \mu\text{s}$, $120 \text{ mm} \leq z_3^a \leq 150 \text{ mm}$; $20 \text{ mJ} \leq z_1^b \leq 120 \text{ mJ}$, $0.5 \mu\text{s} \leq z_2^b \leq 6 \mu\text{s}$, $1 \mu\text{s} \leq z_3^b \leq 13 \mu\text{s}$,其中 z_1^a 为 a 系统激光脉冲能量, z_2^a 为 a 系统检测器相对于激光脉冲的检测延时, z_3^a 为系统样品和透镜间距离, z_1^b 为系统 b 的激光脉冲能量, z_2^b 为 b 系统检测器相对于激光间距的检测延时, z_3^b 为 b 系统的检测器积分时间。a 系统二因素实验及 b 系统的三因素实验中,样品与透镜间距离固定为 145 mm。延时取负值代表探测器在激光脉冲发射前触发,这是因为 LIBS2500 的延时起点延后于激光脉冲发射时刻。因素 z_j 需转化为无量纲的规范变量 x_j ,即 $x_j = (z_j - z_{0j})/\Delta_j$,其中 $z_{0j} = (z_{2j} + z_{1j})/2$, $\Delta_j = (z_{2j} - z_{0j})/\gamma$, z_{2j} 和 z_{1j} 分别为因素的上下阈值, γ 为星号臂,可查表确定^[25]。

三因素进行 15 次实验,星号臂为 $\gamma=1.215$;二因素进行 9 次实验,星号臂为 $\gamma=1$ 。LIBS2500 系统中各因素的调整步长受到限制,如本系统中各因素步长为激光器 10 mJ,延迟时间 0.42 μs ,距离 5 mm。三因素及二因素的二次回归正交设计实验安排表如表 2 及表 3 所示。每一次实验的数据获得需要在样品表面同一位置激发 30 次,前 10 次用于清理样品表面,后 20 次数据取平均值作为分析数据。

表 2 三因素二次回归正交设计实验安排

Table 2 Test schedule of three-factor quadratic regression orthogonal design

No.	x_1	x_2	x_3	z_1^a	z_2^a	z_3^a	z_1^b	z_2^b	z_3^b
1	1	1	1	180	3.33	145	111	5.51	12
2	1	1	-1	180	3.33	125	111	5.51	2
3	1	-1	1	180	-2.08	145	111	0.99	12
4	1	-1	-1	180	-2.08	125	111	0.99	2
5	-1	1	1	70	3.33	145	29	5.51	12
6	-1	1	-1	70	3.33	125	29	5.51	2
7	-1	-1	1	70	-2.08	145	29	0.99	12
8	-1	-1	-1	70	-2.08	125	29	0.99	2
9	-1.215	0	0	50	0.83	135	120	3.25	7
0	1.215	0	0	200	0.83	135	20	3.25	7
11	0	-1.215	0	120	-2.5	135	70	6.00	7
12	0	1.215	0	120	3.75	135	70	0.50	7
13	0	0	-1.215	120	0.83	120	70	3.25	13
14	0	0	1.215	120	0.83	150	70	3.25	1
15	0	0	0	120	0.83	135	70	3.25	7

表 3 二因素二次回归正交设计实验安排

Table 3 Test schedule of two-factor quadratic regression orthogonal design

No.	x_1	x_2	z_1	z_2
1	1	1	200	3.75
2	1	-1	200	-2.50
3	-1	1	50	3.75
4	-1	-1	50	-2.50
5	1	0	200	0.83
6	-1	0	50	0.83
7	0	1	130	3.75
8	0	-1	130	-2.50
9	0	0	130	0.83

3.2 目标函数

因素分析的目的在于选择最佳的实验条件,提高对样品定性及定量分析的性能。判断光谱性能好坏往往用信噪比来衡量,信噪比最大时的实验条件为最佳的实验条件。当噪声不易测量时,信号与背景比值即信背比也常用作判断的标准。实际分析中,常常需要多元素同时分析,而不同光谱线的最佳实验条件并不完全一样,也就是某条光谱线在信背比最大时刻其它光谱线的信背比不一定最大。可能发生的情况是,当强线信背比达到最大时弱线可能已

经消失。为了避免这种现象,实现多元素同时分析,定义综合信背比的指标如下:

$$F_{\text{SBR}} = \left\{ \prod_{i=1}^a \left[\frac{I_s(\lambda_i)}{I_b(\lambda_i)} \right]^{2\beta_i} \right\}^{1/2a}, \quad (1)$$

式中 F_{SBR} 为考虑多条谱线的综合信背比, λ_i 为分析线波长, a 为同时考虑的分析线数量, $I_s(\lambda_i)$ 为分析线的光谱强度, $I_b(\lambda_i)$ 为分析线的背景强度, β_i 为不同分析线的权重, $0 \leq \beta_i \leq 1$ 。

将 F_{SBR} 作为目标函数能够同时兼顾多条谱线的性能,便于实现多元素同时分析。在实际分析中,对谱线的关心程度可能不一样,因此(1)式引入权重对谱线的重要级别进行区分。通过调整权重可以有效的侧重分析某些谱线, $\beta_i = 1$ 代表最重要的谱线, $\beta_i = 0$ 代表该谱线不予考虑。

4 结果与讨论

4.1 实验系统 a 的三因素实验

按照表 2 三因素二次回归正交设计表进行实验,目标函数均等考虑表 1 中的 8 条谱线,即 $\beta_i = 1$, $i = 1, \dots, 8$, 得到回归模型为

$$y = 2.98 - 0.04x_1 + 0.18x_2 + 0.18x_3 + 0.31x_1x_2 + 0.07x_1x_3 + 0.25x_2x_3 - 0.3x_1^2 - 0.49x_2^2 - 0.58x_3^2. \quad (2)$$

对模型进行 F 检验,其回归方程的 F 值为 0.09, 小于 $F_{0.25}(9, 5) = 1.89$, 说明模型不显著,没有得到理想的回归模型。推测原因是部分因素对目标函数的影响不能用二次函数来描述,最有可能的是距离因素。距离因素不是一个独立的因素,当调节距离时带动了收光效率等因素的变化。实验系统

中所用光纤束由 7 根光纤组成,每根光纤连接光谱仪不同通道。图 2 是在激光能量为 200 mJ, 延迟时间为 0.83 μs , 距离为 145 mm 时所获得的高合金钢样品激光诱导击穿光谱。从图上可以看出,每段光纤的收集效率是不一样的,250~305 nm 波段的收集效率很低。当改变样品位置时,光线进入各光纤

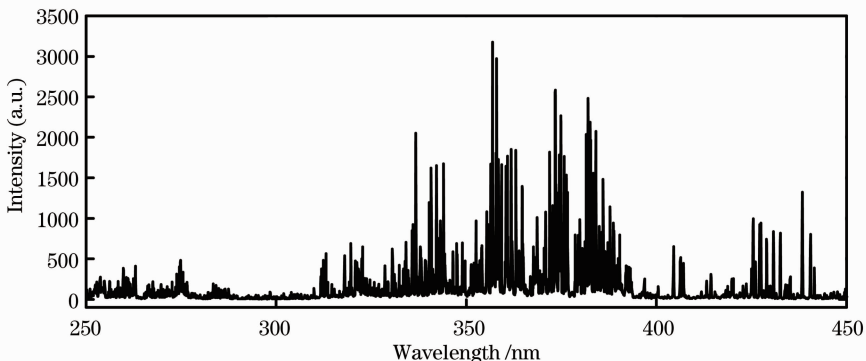


图 2 高合金钢样品 LIBS

Fig. 2 LIBS of high alloy steel sample

的角度和位置发生了变化,导致各光纤的收集效率也发生变化,因此不能描述出距离对目标函数的独立影响。

4.2 实验系统 a 的二因素实验

由于系统 a 无法建立三因素二次模型,并考虑距离变化引起其他因素变化,所以固定 z_3^a 为 145 mm,按照表 3 进行二因素正交实验,得到回归方程为

$$y = 3.951 + 0.845x_1 + 0.936x_2 + 0.897x_1x_2 - 1.337x_1^2 - 0.931x_2^2 \quad (3)$$

对模型进行 F 检验,其回归方程的 F 值为 8.957,大于 $F_{0.1}(5,3) = 5.31$,说明模型达到较显著水平。考虑到激光能量调整步长是 10 mJ,延时调整步长为 0.42 μ s,上述模型的最优解为 $x_1 = 0.6, x_2 = 0.74$,即激光能量为 170 mJ,延时为 2.92 μ s。

固定激光能量,绘制目标函数随延时变化的曲线,如图 3 所示。根据二次函数模型,当能量固定或者延时固定,目标函数与另一自由变量就构成抛物线关系。从图 3 可以看出,当固定激光能量,目标函数随着延时的增加先增后减,当固定延时,目标函数随着激光能量的增加亦先增后减,这与单因素研究结果相一致^[12,18,23-24]。此外,当增加激光能量时,延时的最优值向着值增大的方向移动,同时目标函数的极值(如图中黑点所示)先增后减,亦成抛物线轨迹,具有最大值。在 LIBS 实验条件优化中,多采用固定其他参数去调整单个变量,对各个变量逐个寻优。从图 3 可以看出,由于两个变量的最优值具有一定耦合关系,这种寻优方式获得的实验条件并不是最优的。

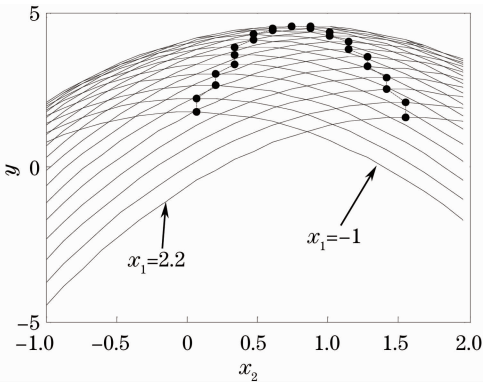


图 3 综合信背比与检测延时和激光能量的关系

Fig. 3 Relationship of integrated signal-to-background ratio and time delay and laser energy

当只考虑 Cu (I) 324.754 nm 谱线,即令该谱线对应的权值为 1,其余权值为 0,得到的回归方程为

$$y = 1.586 + 0.703x_1 + 0.396x_2 + 0.487x_1x_2 + 0.265x_1^2 - 0.789x_2^2 \quad (4)$$

对该模型进行 F 检验,其回归方程的 F 值为 6.557,大于 $F_{0.1}(5,3) = 5.31$,说明模型达到较显著水平。从模型看,目标函数与激光能量成开口向上的抛物线关系,随着能量加大,目标函数不断上升,没有最大值。在能量限制范围内,最优实验条件为激光能量 200 mJ,延时 2.50 μ s。目标函数随延时和激光能量的变化曲线如图 4 所示。

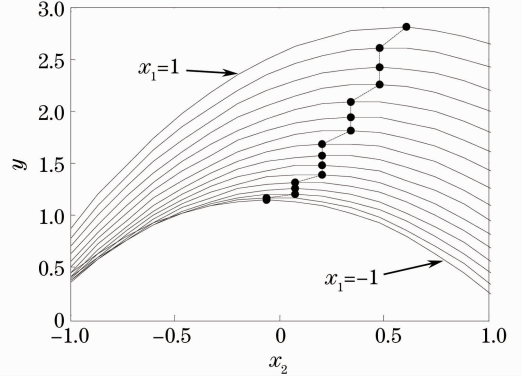


图 4 Cu (I) 324.754 nm 谱线的 SBR 与检测延时和激光能量的关系

Fig. 4 Relationship of the SBR of the line Cu (I) 324.754 nm and time delay and laser energy

当只考虑 Mn (I) 403.076 nm 谱线时,即令该谱线对应的权值为 1,其余权值为 0,得到的回归方程为

$$y = 2.436 + 0.352x_1 + 0.280x_2 + 0.303x_1x_2 - 1.332x_1^2 - 0.220x_2^2 \quad (5)$$

对该模型进行 F 检验,其回归方程的 F 值为 11.296,大于 $F_{0.05}(5,3) = 9.01$,说明模型达到较显著水平。目标函数随延时和激光能量的变化曲线

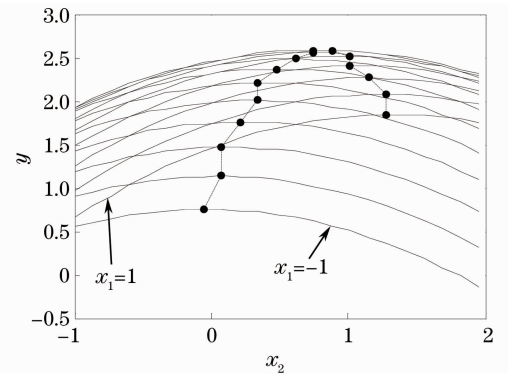


图 5 Mn (I) 403.076 nm 谱线的 SBR 比与检测延时和激光能量的关系

Fig. 5 Relationship of the SBR of the line Mn (I) 403.076 nm and time delay and laser energy

如图 5 所示。从图上看,目标函数与激光能量的关系与同时考虑 8 条谱线情况相似,都成开口向下的抛物线关系,最优实验条件为激光能量为 140 mJ,延时为 2.92 μs 。

由于元素 Cu、Mn 在样品中的质量分数都不高,实验系统中透镜与样品间距离较远,透镜色差效应严重,导致光纤采光效率比较低,因此其对应的分析线强度较弱,信背比也较低。随着激光能量增加这两条谱线的强度会一直上升,在激光有限能量范围内谱线强度不会达到饱和。但是,当激光能量超过一定值时,Mn 谱线处的背景上升速度超过该谱线强度的上升速度。元素 Cu、Mn 的谱线信背比呈

$$y = 0.681 + 0.097x_1 + 0.204x_2 + 0.128x_3 + 0.068x_1x_2 + 0.123x_1x_3 + 0.061x_2x_3 + 0.041x_1^2 - 0.256x_2^2 + 0.033x_3^2. \quad (6)$$

对模型进行 F 检验,其回归方程的 F 值为 3.65,大于 $F_{0.05}(9,5) = 3.48$,说明模型显著,所获得的回归模型理想。这与在系统 a 的三因素实验中的推测相吻合,当三个因素都是独立变量时,通过三因素二次回归建模是可以得到理想模型的。通过该模型获得的三个因素的最优值为激光能量 120 mJ,延时 4.84 μs ,积分时间 13 μs 。

5 结 论

面向激光诱导击穿光谱的多因素、多谱线同时优化问题,提出了一个兼顾多谱线性能的“综合信背比”的优化目标函数,通过二次回归正交设计构建了激光脉冲能量、检测延时、样品距透镜距离、积分时间 4 个因素对目标函数影响的多因素模型。实验结果表明:

1) 通过“综合信背比”的目标函数能够兼顾多条谱线性能,在多元素同时分析时折中选择实验条件。

2) 通过 QROD 可以构建激光脉冲能量、检测延时、积分时间的三因素模型,也可以构建激光脉冲能量、检测延时的二因素模型,通过模型可以获得比单因素逐个优化更优的实验条件。

3) 样品距透镜距离是个复杂的因素,其值的改变会同时引起收光效率的改变,不能用二次回归正交设计构建其影响模型。

4) 相比单因素逐个优化的方式,采用 QROD 方法大大减少实验次数。如三因素模型进行了 15 次实验,二因素模型进行了 9 次实验,如果采用单因

现出不同的变化趋势,再次说明不同谱线信背比随着激光能量及延时的变化趋势不一样,当延时和能量满足一条谱线的最佳性能时不一定满足其他谱线的最佳性能要求。因此在多元素同时分析时仅考虑某个谱线的信背比或信噪比是不够的。通过综合信背比的指标,能够兼顾多条谱线性能,折中优化实验参数。

4.3 实验系统 b 的三因素实验

对实验系统 b 按照表 2 三因素二次回归正交设计表进行实验,目标函数均等考虑表 1 中的 8 条谱线,即 $\beta_i = 1, i = 1, \dots, 8$,得到回归模型为

素逐个优化的方式每个因素需要 10 次以上的实验,所获得的值也不是最优的。

信背比在有些应用中并不一定是判断实验条件的最佳指标,谱线的强度、重复性等可能是某些应用更关心的性能,此时目标函数可进行相应的变化。

参 考 文 献

- 1 R S Harmon, R E Russo, R R Hark. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for geochemical and environmental analysis: a comprehensive review [J]. Spectrochim Acta (B), 2013, 87: 11–26.
- 2 D W Hahn, N Omenetto. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields [J]. Appl Spectrosc, 2012, 66(4): 347–419.
- 3 R Noll, V Sturm, U Aydin, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy—from research to industry, new frontiers for process control [J]. Spectrochim Acta (B), 2008, 63(10): 1159–1166.
- 4 Sun Lanxiang, Yu Haibin, Xin Yong, *et al.*. On-line monitoring of molten steel compositions by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(9): 0915002. 孙兰香, 于海斌, 辛 勇, 等. 基于激光诱导击穿光谱的钢液成分在线监视[J]. 中国激光, 2011, 38(9): 0915002.
- 5 R Kumar, A K Rai, D Alamelu, *et al.*. Monitoring of toxic elements present in sludge of industrial waste using CF-LIBS [J]. Environ Monit Assess, 2013, 185(1): 171–180.
- 6 M Z Martin, N Labbé, N André, *et al.*. High resolution applications of laser-induced breakdown spectroscopy for environmental and forensic applications [J]. Spectrochim Acta (B), 2007, 62(12): 1426–1432.
- 7 B Sallé, P Mauchien, S Maurice. Laser-induced breakdown spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects [J]. Spectrochim Acta (B), 2007, 62(8): 739–768.
- 8 R M E Williams, J P Grotzinger, W E Dietrich, *et al.*. Martian fluvial conglomerates at gale crater [J]. Science, 2013, 340(6136): 1068–1072.
- 9 R C Wiens, S Maurice, J Lasue, *et al.*. Pre-flight calibration and

- initial data processing for the chem cam laser-induced breakdown spectroscopy instrument on the mars science laboratory rover [J]. Spectrochim Acta (B), 2013, 82: 1-27.
- 10 A De Giacomo, M Dell'aglio, O De Pascale, *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy methodology for the analysis of copper-based-alloys used in ancient artworks [J]. Spectrochim Acta (B), 2008, 63(5): 585-590.
- 11 P Porizka, D Prochazka, Z Pilat, *et al.*. Application of laser-induced breakdown spectroscopy to the analysis of algal biomass for industrial biotechnology [J]. Spectrochim Acta (B), 2012, 74-75: 169-176.
- 12 R E Russo, X L Mao, C Liu, *et al.*. Laser assisted plasma spectrochemistry: laser ablation [J]. J Anal Atom Spectrom, 2004, 19(9): 1084-1089.
- 13 G Abdellatif, H Imam. A study of the laser plasma parameters at different laser wavelengths [J]. Spectrochim Acta (B), 2002, 57(7): 1155-1165.
- 14 N M Shaikh, S Hafeez, B Rashid, *et al.*. Spectroscopic studies of laser induced aluminum plasma using fundamental, second and third harmonics of a Nd:YAG laser [J]. Eur Phys J D, 2007, 44(2): 371-379.
- 15 Yao Shunchun, Lu Jidong, Dong Meirong, *et al.*. Simultaneous measurements of coal ash composition by laser-induced breakdown spectroscopy in different optical collection [J]. Proceedings of the CSEE, 2013, 33(11): 54-60.
姚顺春, 陆继东, 董美蓉, 等. LIBS 技术在不同收光模式下同步测量燃煤灰成分[J]. 中国电机工程学报, 2013, 33(11): 54-60.
- 16 Z Hou, Z Wang, J Liu, *et al.*. Signal quality improvement using cylindrical confinement for laser induced breakdown spectroscopy [J]. Opt Express, 2013, 21(13): 15974-15979.
- 17 Z Wang, Z Hou, S L Lui, *et al.*. Utilization of moderate cylindrical confinement for precision improvement of laser-induced breakdown spectroscopy signal [J]. Opt Express, 2012, 20(s6): A1011-A1018.
- 18 C D Gehlen, P Roth, Aydin, *et al.*. Time-resolved investigations of laser-induced plasmas generated by nanosecond bursts in the millijoule burst energy regime [J]. Spectrochim Acta (B), 2008, 63(10): 1072-1076.
- 19 Du Chuang, Gao Xun, Shao Yan, *et al.*. Analysis of the heavy metals in soil using dual-pulsed laser induced breakdown spectroscopy [J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(4): 045202.
杜闯, 高勋, 邵妍, 等. 土壤中重金属元素的双脉冲激光诱导击穿光谱研究[J]. 物理学报, 2013, 62(4): 045202.
- 20 Fan Jianmei, Yao Guanxin, Zhang Xianyan, *et al.*. Experimental investigation on emission spectra of femtosecond laser-induced Ni plasmas [J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(8): 1956-1960.
樊建梅, 姚关心, 张先焱, 等. 飞秒激光诱导 Ni 等离子体发射光谱的实验研究[J]. 中国激光, 2010, 37(8): 1956-1960.
- 21 Wang Qi, Dong Fengzhong, Liang Yunxian, *et al.*. Experimental comparison investigation on emission spectra of reheating double and single pulses laser-induced Fe plasmas [J]. Acta Optica Sinica, 2011, 31(10): 1030002.
王琦, 董凤忠, 梁云仙. 再加热双脉冲与单脉冲激光诱导 Fe 等离子体发射光谱实验对比研究[J]. 光学学报, 2011, 31(10): 1030002.
- 22 E Tognoni, V Pallechi, M Corsi, *et al.*. Quantitative micro-analysis by laser-induced breakdown spectroscopy: a review of the experimental approaches [J]. Spectrochim Acta (B), 2002, 57(7): 1115-1130.
- 23 M Hemmerlin, R Meilland, H Falk, *et al.*. Application of vacuum ultraviolet laser-induced breakdown spectrometry for steel analysis-comparison with spark-optical emission spectrometry figures of merit [J]. Spectrochim Acta (B), 2001, 56(6): 661-669.
- 24 J I Yun, R Klenze, J I Kim. Laser-induced breakdown spectroscopy for the on-line multielement analysis of highly radioactive glass melt. part I: characterization and evaluation of the method [J]. Appl Spectrosc, 2002, 56(4): 437-448.
- 25 Li Yunyan, Hu Chuanrong. Experimental Design and Data Processing [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2005. 131-142.
李云雁, 胡传荣. 实验设计与数据处理[M]. 北京: 化学工业出版社, 2005. 131-142.

栏目编辑: 史敏