

光学学报

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

李娜, 汤少华, 陆梦洁, 郭茂, 周卫东*

浙江省光信息检测与显示技术研究重点实验室, 浙江师范大学, 浙江 金华 321004

摘要 采用 532 nm 和 1064 nm 两种波长的激光光源, 分别研究了水体中激光诱导空化气泡及其时间演化过程, 以及等离子体辐射光谱, 详细讨论了激光波长、聚焦透镜焦点位置对空化气泡和光谱强度的影响。研究表明, 在相同的实验参数条件下, 激光诱导空化气泡均出现了两个周期的膨胀-收缩振荡过程, 但 1064 nm 波长激光产生的空化气泡直径更大、膨胀速度更快, 且其激光诱导击穿光谱 (LIBS) 强度可达到 532 nm 波长激光的 2.3 倍。光谱强度、空化气泡大小, 以及它们的稳定性与聚焦透镜焦点位置密切相关, 焦点位于水面下 10~12 mm 时, 不仅能产生直径更大且相对稳定的空化气泡, 还可以将 LIBS 谱线强度的相对标准偏差由 20% 降低至 13%, 稳定性得到提高。

关键词 大气光学; 激光波长; 激光诱导空化气泡; 时间演化; 水体

中图分类号 O433

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.1801005

Effect of Laser Wavelength on Laser-Induced Breakdown Spectrum and Evolution of Cavitation Bubble in Bulk Water

Li Na, Tang Shaohua, Lu Mengjie, Guo Mao, Zhou Weidong*

Key Laboratory of Researching Optical Information Detecting and Display Technology in Zhejiang Province, Zhejiang Normal University, Jinhua 321004, Zhejiang, China

Abstract This research adopts 532-nm and 1064-nm laser sources to study laser-induced cavitation bubbles and their time evolution and the spectra of laser-induced plasma emission in bulk water, respectively. The effects of laser wavelength and focus position of the focusing lens on cavitation bubbles and spectral intensity are discussed in detail. The results show that under the same experimental parameters, laser-induced cavitation bubbles have two periods of expansion-contraction oscillation in both cases. Nevertheless, cavitation bubbles produced by the 1064-nm laser have larger diameters and higher expansion speeds, and their intensity of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) reaches 2.3 times that in the case of the 532-nm laser. Spectral intensity, cavitation bubble size, and their stability are closely related to the focus position of the focusing lens. A focus 10–12 mm below the water surface can not only produce cavitation bubbles with larger diameters and favorable stability, but also reduce the relative standard deviation of the spectral line intensity of LIBS from 20% to 13% and thereby improve the stability of the intensity.

Key words atmospheric optics; laser wavelength; laser-induced cavitation bubble; time evolution; bulk water

1 引言

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 的研究从 1962 年开始到现在已经有将近 60 年的历史, 经过众多研究者的不断努力, LIBS 技术在理论和实践方面已经日渐成熟并且在微生物检测^[1-2]、材料分析^[3-5]、工业生产^[6-7]、环境监测^[8-14]和远距离遥测^[15]等行业都得到广泛的应用。

LIBS 技术具有多种元素同时检测、无需样品制备、对样品损伤小、分析速度快、灵敏度高和可远程遥测等优点, 在元素成分的快速和现场检测中有着重要的应用价值。但是 LIBS 技术应用于液体中重金属元素检测时, 激光能量损耗大、水体的淬灭效应、水体对等离子体的压缩作用和水中等离子体的离散结构等会导致检测的光谱信号弱且不稳定, 为此人们从激光光源、光路

收稿日期: 2022-02-24; 修回日期: 2022-03-30; 录用日期: 2022-04-15

基金项目: 国家自然科学基金 (61975186)

通信作者: *wdzhou@zjnu.cn

结构、引入液相转化、改进样品进样方式等方面出发,开展了许多提高 LIBS 水体检测灵敏度和稳定性的研究。具体到激光光源方面,诸多研究表明激光输出能量、脉冲宽度和采用双脉冲激发等均能改进检测结果,Golik 等^[16]采用飞秒激光器在激光能量为 3~7 mJ 时研究 Fe I 371.99 nm 的谱线强度,发现随着能量的增加光谱强度普遍增大;Sakka 等^[17]采用 1064 nm 激光器分别在 20 ns、50 ns 和 100 ns 不同脉冲宽度下进行实验,结果发现使用长脉冲激光探测到的光谱信号比短脉冲更强,更有利于水下 LIBS 检测;Yu 等^[18]采用 1064 nm 共线双脉冲系统检测溶液中的铜(Cu)元素,发现单脉冲测得的谱线强度仅是双脉冲的 15%,且双脉冲检测限(LOD)为 2.0 mg/L,明显优于单脉冲。光路结构可以从光谱收集位置、激光聚焦位置、水中传输距离等方面进行研究,Tian 等^[19]利用 1064 nm 单脉冲激光器研究了等离子体的时间演化,发现等离子体首先在聚焦透镜焦点处形成,经过膨胀会在过聚焦处产生二次等离子体;Xue 等^[20]采用 1064 nm 共线双脉冲系统进行实验,发现第二束激光的最佳聚焦位置不是在第一束激光形成的空化气泡中心,而是在空化气泡后壁边界附近;宋矫健等^[21]使用 1064 nm 与 532 nm 激光在水中传输 2~5 cm 距离进行实验,结果发现 1064 nm 激光产生的谱线强度随着传输路径的增加而显著减弱,532 nm 激光谱线强度则没有明显变化,因此在水下远距离测量时使用 532 nm 激光会获得更强的信号强度。液相转化可以采用电沉积、基底富集、过滤膜过滤等方法提升检测结果,Lazic 等^[22]将液滴进行电极蒸发以检测溶液中的 Cr 元素,实验发现所加电压越大,Cr 谱线强度越强,信噪比可以增大至初始值的 296 倍;Yang 等^[23]使用化学置换法将液体样品沉积在镁合金基底上,混合溶液中 Cu、Pb、Cd 和 Cr 的 LOD 分别为 0.250, 0.118, 0.420, 0.025 $\mu\text{g}/\text{mL}$,灵敏度大大提升;Fang 等^[24]采用石墨,Papai 等^[25]采用相纸、粗糙纸面、粉状纤维、A4 纸和滤纸作为基质进行富集,发现使用相纸、石墨进行富集检测的结果较好;Lee 等^[26]使用醋酸纤维素膜过滤器探测混合溶液中的金属元素,发现纤维素膜过滤器使液体样品在衬底上均匀扩散,增强了分析物在衬底上的均匀性。外加辅助装置主要从液体射流法、气雾化法等方面进行研究,Ruas 等^[27]使用超薄液体射流进行实验,发现使用超薄液体射流产生的等离子体寿命较长;Sheng 等^[28]采用微孔雾化装置,发现采用微孔得到的光谱信号强度较高,元素 LOD 低于 1 mg/L,优于其他 LIBS 检测方法。

在上述诸多提高 LIBS 光谱灵敏度和稳定性的研究中,双脉冲激光诱导击穿光谱技术因其能完美保留 LIBS 技术的优点并同时能显著提高 LIBS 检测灵敏度而受到广泛关注。研究表明单脉冲激光在水体中产生的空化气泡可以为双脉冲 LIBS 提供稳定的气体环境^[29],进而影响第二束激光等离子体的形成、膨胀与辐射,了解单脉冲激光诱导空化气泡的形成和演化过程对开展双脉冲激光诱导光谱技术研究具有很重要的意

义。目前尽管已有较多研究分别使用 532 nm 和 1064 nm 激光开展水下单脉冲 LIBS 研究的报道,但是系统开展两种波长对水体 LIBS 影响的对比研究非常少,仅有中国海洋大学郑荣儿教授等从深海探测角度出发,对比了两种波长激发的水体等离子体的形状、寿命、水体击穿阈值和光谱特性^[21,30],并认为当待测样品位于水下 100 mm 以上时,使用位于水体传输窗口的 532 nm 激光更好。

鉴于激光诱导空化气泡在水体的双脉冲 LIBS 技术中对光谱特性具有非常重要的影响,本文分别使用 532 nm 和 1064 nm 两种波长的脉冲激光光源,研究了水体中激光诱导空化气泡及其时间演化、等离子体辐射光谱及其时间演化,详细讨论了不同波长对激光诱导空化气泡、光谱强度及其时间演化的影响。此外,研究结果还表明,光谱强度、空化气泡大小以及它们的稳定性与聚焦透镜焦点相对于水体表面的位置密切相关,焦点位于水面下 10~12 mm 时,不仅能产生直径更大且相对稳定的空化气泡,还可以减小 LIBS 谱线强度的相对标准偏差(RSD),提高其稳定性。

2 实验装置

图 1 为实验光路示意图,激光光源为 Nd:YAG 激光器,可输出基频波长为 1064 nm 和二次谐波为 532 nm 波长的激光,脉宽为 20 ns,重复频率为 1 Hz。激光经聚焦透镜 L1(焦距 $f_1=30$ mm)自上而下垂直液体表面聚焦于石英水槽(6 cm \times 6 cm \times 6 cm)中。激光在距水面 10 mm 的水体内击穿样品形成等离子体,等离子体的辐射光由透镜 L2(焦距 $f_2=100$ mm)聚焦耦合进入光栅光谱仪(Princeton, Acton sp2500),经光谱仪分光后由 ICCD(Princeton, PI-MAX)探测器采集光谱数据。另一束激光,即脉宽为 8 ns 的 532 nm 脉冲激光(PIV-Plite-200)或红色 LED 光源,经 6 倍扩束系统扩束后作为拍摄空化气泡的照明光源,准直辐照空化气泡,空化气泡图像由工业相机(Mars 2000-150 UM/UC)拍摄,空化气泡图像的拍摄原理可参考文献[31-32]。连续 LED 红色光源辐照用于测量最大气泡直径,相机曝光时间可从最小 16 μs 开始到连续曝光,由计算机程序设定^[31]。532 nm 脉冲激光辐照时,相机曝光时间取决于 532 nm 辐照激光的 8 ns 脉宽,因而可以拍摄到空化气泡产生后在不同延时下的气泡投影图^[32]。整个时序由数字脉冲延时发生器(DG535)控制。实验样品采用质量分数为 10^{-3} 的 BaCl₂ 溶液,选择 Ba II 455.4 nm 谱线为光谱分析线。

3 分析与讨论

3.1 谱线强度随激光能量的变化

图 2 为光谱仪采集延时为 1500 ns、门宽为 1 μs 、焦点距水面 10 mm 条件下采集的 Ba II 455.4 nm 谱线峰值强度随激光能量的变化。实验时每次测量的光谱均由连续 10 个脉冲激光 LIBS 光谱累加得到,取谱线峰值强度值,并且在每个实验参数条件下重复测量 10

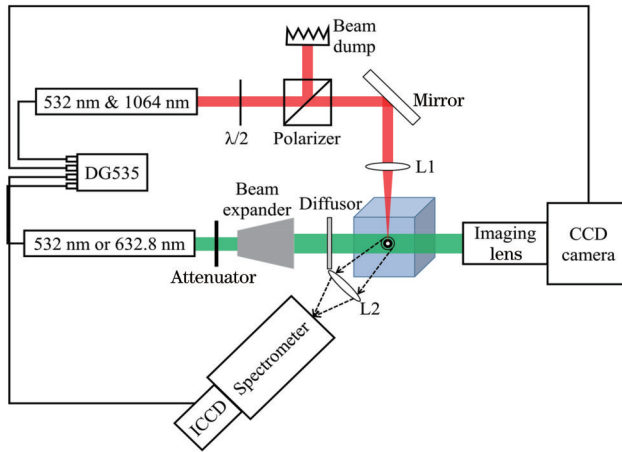


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental setup

次,用于统计计算 RSD。由图 2 可知,能量低于 55 mJ 时,两种波长的水下 LIBS 光谱强度均随激光能量的增加而增强。但相同激光能量下 1064 nm 激光产生的光谱强度要远高于 532 nm,这是由水体对 1064 nm 近红外波长激光的吸收比对 532 nm 水体窗口波长激光的吸收更强导致的,这一结果也与文献[21]中的结论相吻合。当 532 nm 激光能量为 55 mJ 时,LIBS 谱线强度达到最大值,然后下降。1064 nm 激光产生的 LIBS 谱线在图示能量范围内持续升高,由于激光能量为 130 mJ 时,光谱仪已经饱和,所以后面就没能继续测量 130 mJ 以上激光能量的 LIBS 光谱强度,没能获得 LIBS 光谱最强时的激光能量值。当 1064 nm 激光能量达到 110 mJ 之后,继续增加激光能量,谱线增强趋势变缓,这可能是由于激光能量较大时水中等离子体更容易产生多点击穿,以至于等离子体结构离散^[33]。此外,受等离子体屏蔽效应的影响,激光不能对透镜焦点处产生的初始等离子体进行持续加热,导致等离子体的辐射变弱^[33]。后续实验中两种波长的激光能量均取 55 mJ。

3.2 谱线强度随采集延时的变化

图 3(a)为 1064 nm 波长激光在能量为 55 mJ、门宽为 1 μs、焦点距水面 10 mm 时,延时 0~1800 ns 条件下

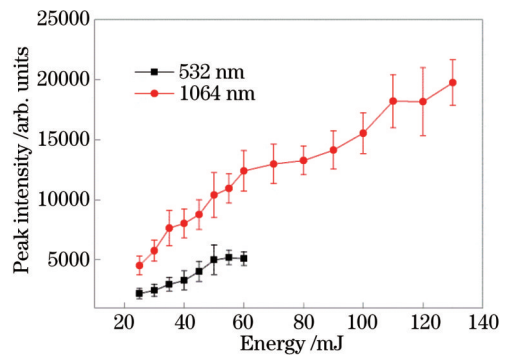


图 2 谱线强度随激光能量的变化

Fig. 2 Variation of spectral line intensity with laser energy

采集的 Ba II 455.4 nm 光谱图,每幅光谱均由连续 10 个脉冲激光 LIBS 光谱累加得到。可以发现:0~1200 ns 延时有很强的连续背景辐射,延时 1500 ns 时强的连续背景辐射迅速降低。所以后续研究均选择 1500 ns 为最佳采集延时。图 3(b)是 532 nm 和 1064 nm 激光能量均为 55 mJ、光谱仪门宽为 1 μs、焦点距水面 10 mm 时 Ba II 455.4 nm 谱线峰值强度随采集延时的变化。可以看出:随着采集延时的增加,光谱强度逐渐减弱,相同采集延时下 1064 nm 激光比 532 nm 激光激发的 LIBS 谱线更强。

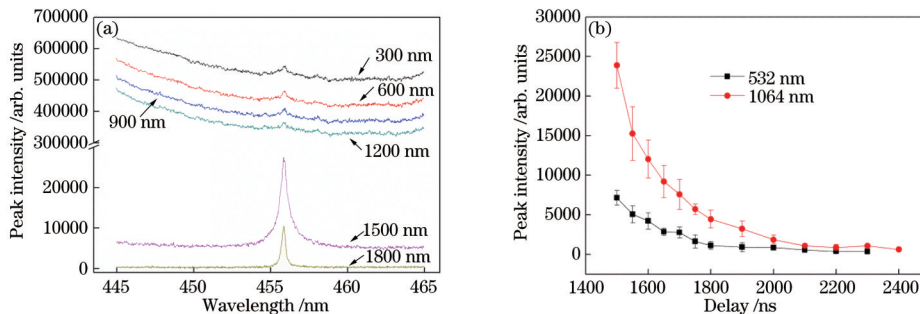


图 3 单脉冲 LIBS 与采集延时的关系。(a)不同延时下单脉冲 LIBS 光谱图;(b)单脉冲 LIBS 谱线强度随采集延时的变化

Fig. 3 Relationship between single pulse LIBS with acquisition gate delay. (a) Spectra of single pulse LIBS at different acquisition gate delay; (b) variation of spectral line intensity of single pulse LIBS with acquisition gate delay

3.3 透镜焦点位置对谱线强度的影响

图 4 为 532 nm 和 1064 nm 两种波长激光作用下,采集的 LIBS 谱线强度及其 RSD 随焦点位置(即水下光斑焦点到水面的距离)的变化,采集时两波长激光能量均为 55 mJ,光谱仪的采集门宽为 1 μ s,采集延时为 1500 ns。结果表明:在相同实验参数下,当聚焦透镜的焦点位置相同时,1064 nm 激光比 532 nm 激光产生的谱线强度高 2 倍以上,这是由于在激光能量达到击穿阈值并能够形成稳定击穿时,1064 nm 波长激光的水下烧蚀效果明显好于 532 nm,并且与 532 nm 波

长激光相比,1064 nm 波长激光激发的水体等离子体能持续更长的时间^[30]。与此同时,使用 1064 nm 激光得到的水体 LIBS 光谱强度的 RSD 略小,表明其强度更加稳定。因此,与 532 nm 激光相比,使用 1064 nm 波长激光不仅可以有效提高水体中 LIBS 谱线强度,还可以在在一定程度上提高谱线的稳定性。此外,焦点到水面距离为 10 mm 时光谱强度的 RSD 较小,而当焦点到水面距离过小时,液体溅射会导致产生较大的误差,因此后续实验中焦点到水面的距离设置为 10 mm。

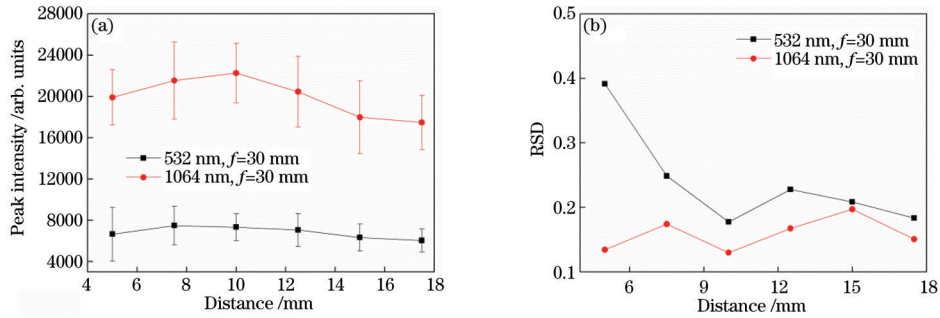


图 4 焦点位置对谱线强度和 RSD 的影响。(a)谱线强度;(b) RSD

Fig. 4 Effect of focus position on spectral line intensity and RSD. (a) Spectral line intensity; (b) RSD

3.4 激光能量对空化气泡的影响

图 5(a)和 5(b)为分别使用 532 nm 和 1064 nm 激光,采用气泡投影成像法记录得到的不同激光能量下的激光诱导空化气泡产生后膨胀 100 μ s 时的图像。图像采集时采用 8 ns 脉宽的 532 nm 激光辐照气泡,辐照激光相对于诱导气泡激光的延时均为 100 μ s,焦点位于水面下 10 mm。可以看出:较小激光能量产生的空化气泡在气泡形成 100 μ s 时呈椭球形,且长轴与激光

入射方向一致,这与水体中常出现的多点击穿有关。结合图 6 所示的 100 μ s 延时下空化气泡直径随激光能量的变化关系进行进一步分析,可以看到:两种激光波长产生的空化气泡直径均随着激光能量的增加而逐渐增大,表明随着激光能量的增加,空化气泡的膨胀速度也更快。由 3.1 节中的研究可知:当 532 nm 激光能量大于 55 mJ 以后,光谱强度也趋近最大值,故 532 nm 激光的最佳激发能量为 50~55 mJ。

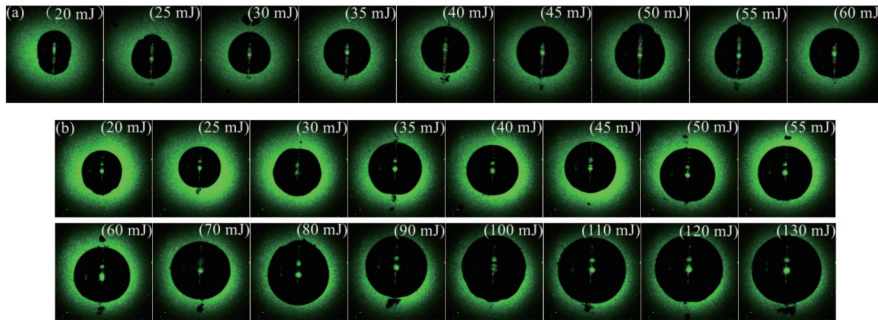


图 5 两种波长的激光在不同激光能量下诱导的空化气泡膨胀 100 μ s 时的图像。(a) 532 nm;(b) 1064 nm

Fig. 5 Cavitation bubble images induced by two wavelengths of laser with different laser energies, taken after expansion for 100 μ s.

(a) 532 nm; (b) 1064 nm

图 7(a)和 7(b)为分别使用 532 nm 和 1064 nm 脉冲激光激发等离子体,采用气泡投影成像法拍摄得到的不同激光能量下的激光诱导空化气泡膨胀到最大时的图像。图像采集使用红色 LED 光源作为拍摄照明光源,取代拍摄图 5 时采用的 532 nm 脉冲激光。图 8 是各激光能量下激光诱导空化气泡膨胀到最大时直径随激光能量的变化,以及多次测量的标准偏差。可以看出:两种激光波长下产生的空化气泡的最大直径均

随着激光能量的增加而增大。这表明随着激光能量的增加,空化气泡不仅膨胀速度更快,而且形成的气泡更大。与 532 nm 激光相比,相同条件下 1064 nm 激光诱导空化气泡的最大直径更大,多次测量时的 RSD 较小,更加稳定。由于水体对 1064 nm 波长激光的吸收更强,因此相同能量下 1064 nm 激光诱导空化气泡的最大直径更大^[30]。

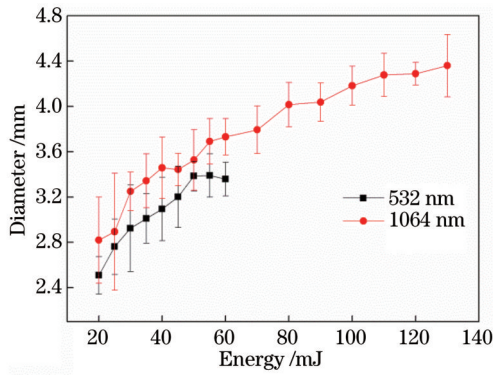
图 6 不同激光能量在激发 100 μs 后空化气泡直径的变化

Fig. 6 Variation of bubble diameter at 100 μs time delay after excitation with different laser energy

3.5 空化气泡的时间演化

图 9 为两种波长激光诱导空化气泡的时间演化过程。图 9(a) 和 9(b) 分别为 532 nm 和 1064 nm 激光激发后, 用气泡投影成像法在不同延时下拍摄记录的空化气泡图像(拍摄的照明光源采用 532 nm 脉冲激光),

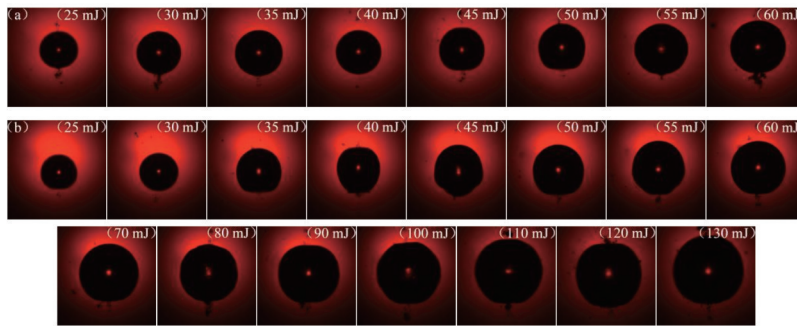


图 7 两种波长的激光在不同激光能量下诱导的最大空化气泡图像。(a) 532 nm; (b) 1064 nm

Fig. 7 Maximum cavitation bubble images induced by two kinds of lasers under different laser energy. (a) 532 nm; (b) 1064 nm

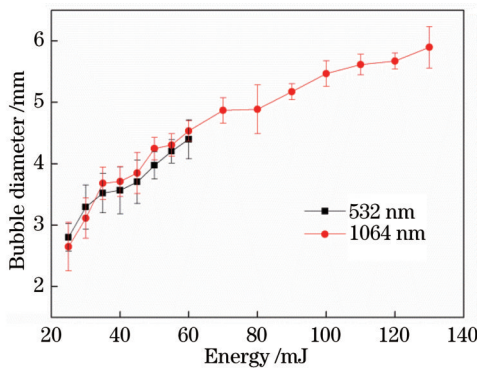


图 8 最大气泡直径随激光能量的变化

Fig. 8 Variation of maximum bubble diameter under different laser energy

3.6 透镜焦点位置对气泡的影响

图 11 为透镜焦距为 30 mm 的聚焦条件下, 分别采用 532 nm 和 1064 nm 激光得到的空化气泡直径随焦点位置(即水下光斑焦点到水面的距离)的变化, 532 nm 和 1064 nm 激光能量均为 55 mJ, 采集延时均

从图中可以看出激光诱导空化气泡的时间演化过程。图 10 为空化气泡直径大小随拍摄延时的变化。为比较方便, 对图 10 中气泡直径进行了归一化处理。研究中两种波长的激光能量均选择 55 mJ, 焦点位于水面下 10 mm。结合图 9 和图 10 可以看出: 532 nm 和 1064 nm 这两种波长激光诱导产生的空化气泡均出现了两个周期性的膨胀和收缩过程, 且两种波长激光诱导空化气泡的振荡持续过程基本相同, 在 380 μs 内完成气泡的第一次膨胀和收缩, 大致在延时 150~160 μs 时空化气泡直径达到最大, 经过第一次膨胀压缩周期后, 气泡内的残余能量可以使它在 380~580 μs 延期内进行第二次膨胀和压缩周期, 但第二个振荡周期缩短, 且气泡常破裂, 呈不规则形状。空化气泡振荡两个周期后, 剩余能量不足以使气泡再次出现周期性振荡, 后续往往只能形成不易观察的微气泡。总体上 532 nm 和 1064 nm 激光诱导产生的空化气泡在大部分延时下的变化趋势类同。因此尽管在相同实验条件下, 1064 nm 激光激发的空化气泡具有更快的膨胀速度和更大的直径, 但其时间振荡弛豫过程及周期与 532 nm 激光诱导空化气泡并无明显不同。

为 150 μs , 焦点距水面 10 mm。在其他参数均相同的情况下, 使用 1064 nm 激光比 532 nm 激光产生的空化气泡直径大, 也能得到更强的 LIBS 谱线强度(见 3.3 节)。此外, 研究还发现: 当透镜焦点位于水面下 10~12 mm 时, 多次重复测量得到的空化气泡直径相对稳定, 重复测量的相对标准偏差也比较小。

4 结 论

使用 532 nm 和 1064 nm 两种波长的激光以及 BaCl_2 溶液样品, 研究了激光波长和焦点位置对水体中 LIBS 光谱辐射和空化气泡演化的影响。研究表明, 透镜焦点位于水面下 10~12 mm 时, 光谱强度和空化气泡较大, 稳定性也较好。532 nm 和 1064 nm 两种波长激光产生的激光诱导空化气泡直径都随着激光能量的增加而增大, 且气泡膨胀速度也随着激光能量的增加而加快。而相同能量下, 532 nm 和 1064 nm 两种波长的激光诱导空化气泡产生后都随着延时的增加而出现两个膨胀-压缩振荡周期, 且在 150~160 μs 延时空化气泡直径达到最大值。但在相同激光能量下, 与

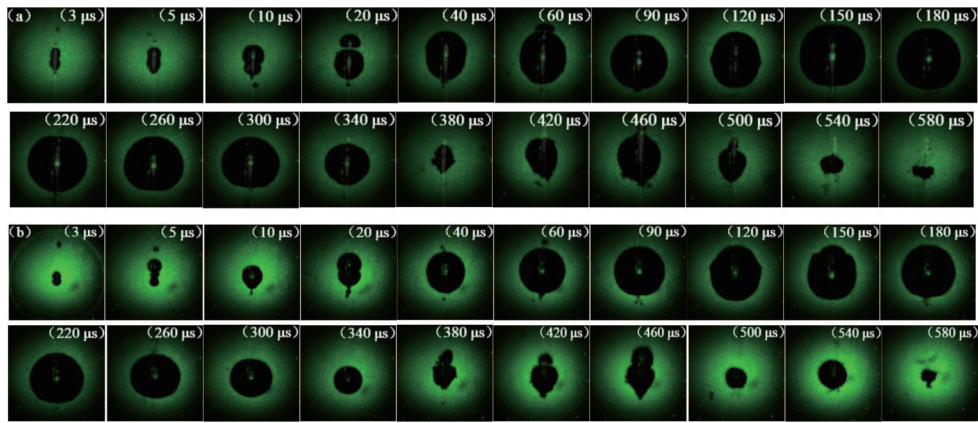


图 9 两种波长激光诱导空化气泡的时间演化过程。(a) 532 nm; (b) 1064 nm

Fig. 9 Evolution process of cavitation bubbles induced by laser with two wavelengths. (a) 532 nm; (b) 1064 nm

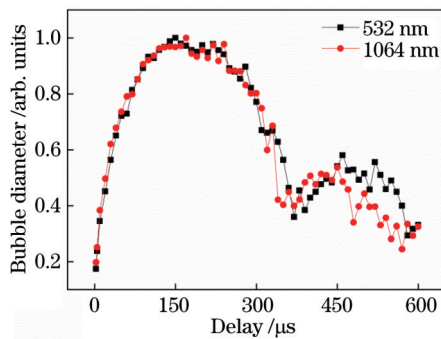


图 10 空化气泡直径随测量延时的变化

Fig. 10 Variation of cavitation bubble diameter with measurement delay time

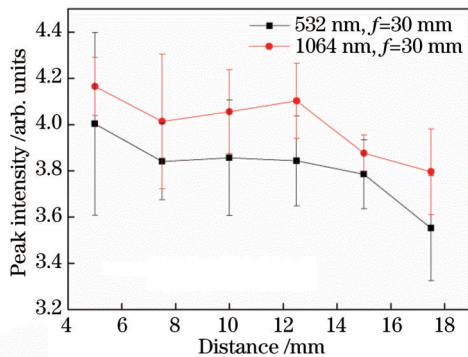


图 11 空化气泡直径随焦点位置的变化

Fig. 11 Variation of cavitation bubble diameter with focus position

532 nm 激光相比,1064 nm 激光诱导空化气泡的最大直径更大,重复测量的相对标准偏差更小,更加稳定。而 LIBS 光谱强度起初随着激光能量的增大而增大,然后减小。对于使用 532 nm 激光的水体 LIBS 光谱,激光能量为 55 mJ 时谱线强度最大,而 1064 nm 激光的水体 LIBS 光谱强度直至激光能量达到 130 mJ 时还继续增加,但高能量下增加趋势变缓。而同样实验条件下,1064 nm 激光产生的谱线强度明显高于 532 nm,且谱线稳定性也略高。综上所述,与 532 nm 波长激光相

比,采用 1064 nm 波长激光作为双脉冲 LIBS 技术中的第一束激光应更具有优势。当然,这里的研究结果只适用于激光作用于水体表面附近的情况,当进行较深的水下物体 LIBS 检测时,由于水体对 1064 nm 波长激光具有更强的吸收,同样激光能量下,激光传输到水下较深位置的焦点附近后,可用于激发等离子体的激光能量相对较少,加上压力的变化,两种波长激光的 LIBS 光谱强度和诱导的空化气泡随激光能量的相对变化规律应有所不同,值得后续进一步的探讨。

参 考 文 献

- [1] Gamble G R, Park B, Yoon S C, et al. Effect of sample preparation on the discrimination of bacterial isolates cultured in liquid nutrient media using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Spectroscopy*, 2016, 70(3): 494-504.
- [2] Liao W L, Lin Q Y, Xie S C, et al. A novel strategy for rapid detection of bacteria in water by the combination of three-dimensional surface-enhanced Raman scattering (3D SERS) and laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2018, 1043: 64-71.
- [3] Nagy T O, Pacher U, Giesriegl A, et al. Depth profiling of galvanoaluminium-nickel coatings on steel by UV- and VIS-LIBS[J]. *Applied Surface Science*, 2017, 418: 508-516.
- [4] Khalil A A I, Morsy M A. Quantitative determination of copper in a glass matrix using double pulse laser induced breakdown and electron paramagnetic resonance spectroscopic techniques[J]. *Talanta*, 2016, 154: 109-118.
- [5] 邱苏玲, 李安, 王宪双, 等. 基于激光诱导击穿光谱的矿石中铁含量的高准确度定量分析[J]. *中国激光*, 2021, 48(16): 1611002.
Qiu S L, Li A, Wang X S, et al. High-accuracy quantitative analysis of iron content in mineral based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(16): 1611002.
- [6] Miškovičová J, Anguš M, van der Meiden H, et al. Selection of molybdenum lines by quantitative analysis of

- molybdenum- zirconium-titanium alloy by CF-LIBS for future fusion applications[J]. Fusion Engineering and Design, 2020, 153: 111488.
- [7] Gudmundsson S H, Matthiasson J, Björnsson B M, et al. Quantitative *in situ* analysis of impurity elements in primary aluminum processing using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2019, 158: 105646.
- [8] Yang X Y, Hao Z Q, Shen M, et al. Simultaneous determination of La, Ce, Pr, and Nd elements in aqueous solution using surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Talanta, 2017, 163: 127-131.
- [9] Ma S X, Tang Y, Ma Y Y, et al. Determination of trace heavy metal elements in aqueous solution using surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Optics Express, 2019, 27(10): 15091-15099.
- [10] Zhao S Y, Afgan M S, Zhu H, et al. Femtosecond laser filamentation-induced breakdown spectroscopy combined with chemometrics methods for soil heavy metal analysis [J]. Optik, 2022, 251: 168444.
- [11] Meng D S, Zhao N J, Wang Y Y, et al. On-line/on-site analysis of heavy metals in water and soils by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017, 137: 39-45.
- [12] 沙文, 李江涛, 鲁翠萍. 基于激光诱导击穿光谱技术寻优定量分析土壤中 Mn 元素[J]. 中国激光, 2020, 47(5): 0511001.
- Sha W, Li J T, Lu C P. Quantitative analysis of Mn in soil based on laser-induced breakdown spectroscopy optimization[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(5): 0511001.
- [13] 李文平, 周卫东. 溶液中 Ba 元素的水下单脉冲与正交双脉冲 LIBS 的比较研究[J]. 中国激光, 2019, 46(9): 0911003.
- Li W P, Zhou W D. Comparative study of underwater single pulse and orthogonal double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of Barium element in solution [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(9): 0911003.
- [14] 应璐娜, 周卫东. 对比分析多种化学计量学方法在激光诱导击穿光谱土壤元素定量分析中的应用[J]. 光学学报, 2018, 38(12): 1214002.
- Ying L N, Zhou W D. Comparative analysis of multiple chemometrics methods in application of laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative analysis of soil elements[J]. Acta Optica Sinica, 2018, 38(12): 1214002.
- [15] Fortes F J, Guirado S, Metzinger A, et al. A study of underwater stand-off laser-induced breakdown spectroscopy for chemical analysis of objects in the deep ocean[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(5): 1050-1056.
- [16] Golik S S, Ilyin A A, Babiy M Y, et al. Determination of iron in water solution by time-resolved femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Plasma Science and Technology, 2015, 17(11): 975-978.
- [17] Sakka T, Tamura A, Matsumoto A, et al. Effects of pulse width on nascent laser-induced bubbles for underwater laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 97: 94-98.
- [18] Yu Y L, Zhou W D, Su X J. Detection of Cu in solution with double pulse laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Optics Communications, 2014, 333: 62-66.
- [19] Tian Y, Xue B Y, Song J J, et al. Non-gated laser-induced breakdown spectroscopy in bulk water by position-selective detection[J]. Applied Physics Letters, 2015, 107(11): 111107.
- [20] Xue B Y, Li N, Lu Y, et al. Emission enhancement of underwater collinear dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with the second pulse defocused[J]. Applied Physics Letters, 2017, 110(10): 101102.
- [21] 宋矫健, 田野, 卢渊, 等. 532 和 1064 nm 激光的水下 LIBS 探测对比研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(11): 3104-3108.
- Song J J, Tian Y, Lu Y, et al. Comparative investigation of underwater-LIBS using 532 and 1064 nm lasers[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(11): 3104-3108.
- [22] Lazic V, Fantoni R, Palucci A, et al. Sample preparation for repeated measurements on a single liquid droplet using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 2017, 71(4): 670-677.
- [23] Yang X Y, Hao Z Q, Li C M, et al. Sensitive determinations of Cu, Pb, Cd, and Cr elements in aqueous solutions using chemical replacement combined with surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Optics Express, 2016, 24(12): 13410-13417.
- [24] Fang L, Zhao N J, Ma M J, et al. Detection of heavy metals in water samples by laser-induced breakdown spectroscopy combined with annular groove graphite flakes[J]. Plasma Science and Technology, 2019, 21(3): 034002.
- [25] Papai R, da Silva Mariano C, Pereira C V, et al. Matte photographic paper as a low-cost material for metal ion retention and elemental measurements with laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Talanta, 2019, 205: 120167.
- [26] Lee H, Kim G, Kim H A, et al. Application of laser-induced breakdown spectroscopy for detection of elements in flowback water samples from shale gas wells [J]. Applied Optics, 2020, 59(8): 2254-2261.
- [27] 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.
- [28] Sheng P P, Jiang L L, Sui M D, et al. Micro-hole array sprayer-assisted laser-induced breakdown spectroscopy technology and its application in the field of sea water analysis[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2019, 154: 1-9.
- [29] de Giacomo A, Dell' Aglio M, Gaudiuso R, et al. Effects of the background environment on formation, evolution and emission spectra of laser-induced plasmas [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,

- 2012, 78: 1-19.
- [30] Tian Y, Xue B Y, Song J J, et al. Comparative investigation of laser-induced breakdown spectroscopy in bulk water using 532- and 1064-nm lasers[J]. *Applied Physics Express*, 2017, 10(7): 072401.
- [31] Lazic V, Jovicevic S, Carpanese M. Laser induced bubbles inside liquids: transient optical properties and effects on a beam propagation[J]. *Applied Physics Letters*, 2012, 101(5): 054101.
- [32] Senegačnik M, Kunimoto K, Yamaguchi S, et al. Dynamics of laser-induced cavitation bubble during expansion over sharp-edge geometry submerged in liquid-an inside view by diffuse illumination[J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2021, 73: 105460.
- [33] 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.