

doi: 10.3788/gzxb20164504.0414005

激光诱导击穿光谱结合自由定标法同时 定量分析玻璃主要元素

李超¹, 王吉², 张炜¹, 陈华才¹

(1 中国计量学院 光学与电子科技学院, 杭州 310018)

(2 浙江省台州出入境检验检疫局, 浙江 台州 318000)

摘要:建立激光诱导击穿光谱结合自由定标法快速定量分析玻璃中主要元素 Si 和 Ba 的方法. 采用由调 Q 脉冲 Nd:YAG 激光器、中阶梯光栅光谱仪和 ICCD 检测器等组成的激光诱导击穿光谱系统采集 4 种标准玻璃样品的激光诱导击穿光谱. 提取光谱信息, 结合自由定标法建立样品中 Si 和 Ba 的玻尔兹曼曲线, 计算获得 4 种玻璃样品中 Si 和 Ba 的含量. Si 含量分析相对误差在 4.96%~10.12% 之间, 标准差在 0.38%~1.29% 之间, Ba 含量分析相对误差在 4.07%~9.62% 之间, 标准差在 0.54%~1.70% 之间. T 检验表明, 测量值与实际值无显著差异.

关键词:激光诱导击穿光谱; 玻璃; 自由定标法; 同时定量分析; 玻尔兹曼平面

中图分类号: O433

文献标识码: A

文章编号: 1004-4213(2016)04-0414005-6

Simultaneously Quantitative Analysis on the Main Elements in Glass with Laser-induced Breakdown Spectroscopy Combined with Calibration-free Method

LI Chao¹, WANG Ji², ZHANG Wei¹, CHEN Hua-cai¹

(1 College of Optical and Electronic Technology, China Jiliang University, Hangzhou 310018, China)

(2 Taizhou Entry-Exit Inspection and Quarantine Bureau, Taizhou, Zhejiang 31800, China)

Abstract: A method of simultaneously quantitative measurement of the main elements (Si and Ba) in glass by using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) was established. The LIBS system is composed of a Q pulse Nd:YAG laser, an echelle grating spectrometer and an ICCD detector. We collected the LIBS spectra of 4 glass samples. The Boltzmann curves of the main elements Si and Ba were established by using free calibration method. The contents of Si and Ba in glass samples were calculated with Boltzmann curves. The relative error of the contents of Si and Ba ranged from 4.96% to 10.12% and from 4.07% to 9.62%, respectively. The standard deviation of the contents of Si and Ba ranged from 0.38% to 1.29% and from 0.54% to 1.70%, respectively. T test results showed that there was no significant difference between the measured values and the actual values.

Key words: Laser-induced breakdown spectroscopy; Glass; Free calibration method; Simultaneously Quantitative analysis; Boltzmann curve

OCIS Codes: 140.3440; 140.3450; 300.6170; 300.6365

0 引言

玻璃成分的定量检测是玻璃生产中保证玻璃品种

样式有效可靠的基础. 随着科技水平快速发展, 拥有特殊功能的各种各样玻璃也出现在我们的身边, 玻璃家族也越来越得到人们的重视和认可. 关于玻璃元素的

基金项目: 浙江检验检疫局科研计划项目 (No. ZK201413) 和浙江省重点科技创新团队项目 (No. 2010R50028) 资助

第一作者: 李超 (1990-), 男, 硕士研究生, 主要研究方向为光谱分析. Email: 491062130@qq.com

导师 (通讯作者): 陈华才 (1968-), 男, 研究员, 博士, 主要研究方向为光谱分析技术与仪器. Email: 544867537@qq.com

收稿日期: 2015-10-14; 录用日期: 2015-12-16

<http://www.photon.ac.cn>

测定^[1]已有很多方法,但是传统的方法在测量的过程中存在样品处理复杂,成本高,实验过程中要控制的条件相对比较难,实验结果精确度不高等一系列的问题.梅燕等^[2]利用 X 射线荧光光谱法测量玻璃上膜层厚度及成分含量.吴浩等^[3]利用 X 荧光光谱法测定液体水玻璃化学成分. X 射线荧光光谱仪测量玻璃元成分的检测准确度有限,导致测量误差过大.赵虹霞等^[4]利用质子激发 X 荧光技术无损鉴定中国古代玻璃成分,但是用质子激发 X 荧光技术不能区分同位素,不能测定沿垂直方向上的成分,而且对于原子序数小于 12 的元素无法进行较好的测定.斯琴毕力格等^[5]利用电感耦合等离子原子发射光谱(Inductively Coupled Plasma-Atomic Emission Spectrometry, ICP-AES)方法分析了中国古代钾玻璃组分,该方法需要采用化学试剂对样品进行消化处理,样品处理时间长.

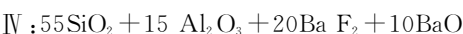
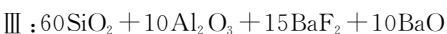
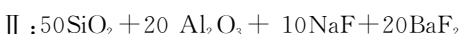
激光诱导击穿光谱(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术是一种基于发射光谱学的新型物质元素分析技术^[6-7],近些年该技术得到了快速的发展和广泛地应用^[8-11]. LIBS 技术在玻璃组分分析上也有相关研究报道.赵峰等^[12]研究了掺 Er³⁺光学玻璃的激光诱导击穿光谱特性,通过实验条件优化提高了 LIBS 分析的精确度. Carmona 等^[13]利用 LIBS 技术分析了玻璃中的铅元素,根据铅元素含量的不同能有效地区分玻璃的种类. Bridge 等^[14]也利用该技术分析了不同种类的玻璃的成分.

本文采用 LIBS 技术结合自由定标法,建立了同时快速定量分析标准玻璃中 Si 和 Ba 含量的定量分析方法,为初步鉴定玻璃主要成分提供了技术支持,类似可以检测玻璃中其他的元素含量.在优化实验条件得到光谱之后,通过光谱计算直接得到元素的质量含量.通过相对误差和标准差的分析,验证了测量结果的重现性,用 T 测验验证了结果的准确性^[15].推广了 LIBS 技术的应用范围,同时为简单、快速定量分析物质中多种元素的质量浓度的方法提供了更多可能.

1 实验

1.1 玻璃样品

作为标准的实验玻璃样品是玻璃制造企业提供的 4 个标准玻璃,编号为 I、II、III、IV. 玻璃样品主要由硅、铝、钠、钡、氧、氟等元素的化合物组成,分子式分别为



通过计算,获得各玻璃样品中 Si 和 Ba 的质量含量,见表 1.

表 1 四个样品中 Si 和 Ba 的质量含量
Table 1 Contents of Si and Ba in glass samples

	Si/%	Ba/%
I	13.7	29.9
II	15.6	30.6
III	17.4	42.6
IV	15.6	41.7

1.2 实验装置

如图 1,实验采用的 LIBS 系统主要由调 Q 脉冲 Nd:YAG 激光器、样品台、数字延迟控制器、中阶梯光栅光谱仪、ICCD 检测器和计算机等部分组成.调 Q 脉冲 Nd:YAG 激光器采用的工作激光波长为 1 064 nm,脉宽为 10 ns,重复频率为 10 Hz,单脉冲激光能量为 150 mJ,激光能量由二分之一波片与激光格兰棱镜组成的能量衰减系统调节,激发光光束直径为 5 mm.实验开始时,激光器发出的 1 064 nm 激光脉冲经反射镜反射,然后经焦距为 175 mm 的聚焦透镜聚焦至样品表面,光斑直径约为 500 μm ,样品表面产生高温高压等离子光体,随之产生的发射光谱经收集由光纤探头导入到光谱仪中,光谱仪为中阶梯光谱仪,探测波长范围为 190 nm~900 nm,光谱解析能力为: $\lambda/\Delta\lambda=15\,000$,相对孔径为 1/10.光谱仪配合 ICCD 探测器将数据储存到计算机中,测量到的数据直接被输入到计算机谱线分析软件包中进行分析.此时光谱仪是工作在外触发模式下,在外触发模式下,光谱仪接收到激光器的 TTL(Transistor Transistor Logic)信号作为同步信号,而积分时间的延迟和这个输入信号同步.通过 PC 控制完成整个 LIBS 实验.实验在常温常压条件下开展,为精密仪器的保护和正常使用,空气相对湿度 < 40%.

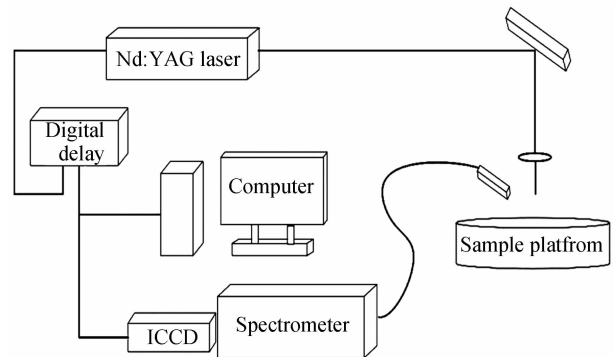


图 1 LIBS 实验系统

Fig. 1 LIBS experiment setup

1.3 实验参量的优化

激光诱导等离子体的形成需要激光脉冲能量超过一定的阈值.当激光脉冲能量超过阈值时,谱线强度开始随激光能量线性提高,最后出现饱和现象^[16].实验中,分析元素谱线的强度与激光脉冲能量的关系发现,谱线强度随激光脉冲能量单调上升,在激光单脉冲

最大值时也未出现饱和,因此为了获得尽可能强的谱线,激光器能量设为最大值 150 mJ。

激光诱导等离子体初期发射谱线存在强烈的连续背景干扰且噪声比较大^[17],通过延迟测量可以提高谱线信噪比及信背比。图 2 是在设置 ICCD 采集门宽为 1 μ s 时, Si@288.16 nm 和 Ba@455.403 nm 的发射谱线强度随采集延时的变化趋势图。由图 2 可以看出,开始时随着延迟时间的增加,谱线强度快速增加;当延时时间在 1 μ s 时, Ba 的谱线强度达到最强。超过 1 μ s 时两者的强度逐渐下降,为了收集到最强的谱线强度,综合两者的考虑,实验中采用的延迟时间为 1 μ s。

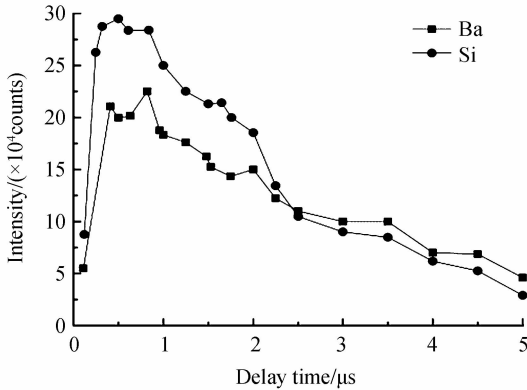


图 2 光谱强度随延迟时间变化曲线

Fig. 2 Curves of spectral intensity with delay

透镜焦点到样品的距离称为焦深,也是影响发射谱线的主要因素。在实验中分别设置一系列焦深值: -3 mm, -2 mm, -1 mm, 0 mm, 1 mm, 2 mm, 3 mm, 记录 Si@288.16 nm 和 Ba@455.403 nm 的发射谱线强度,如图 3。

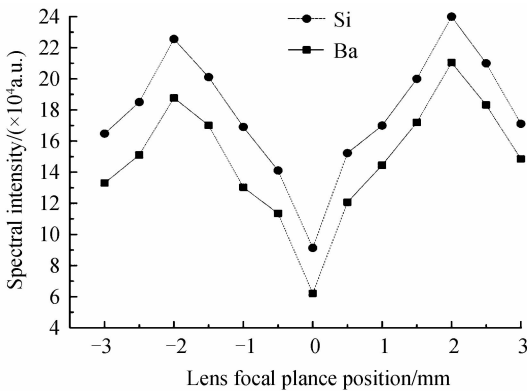


图 3 谱线强度随焦深变化曲线

Fig. 3 Curves of spectral intensity with focus depth

在相同的条件下,图 3 表明,焦深 2 mm 时,发射谱线的强度最强,故选择 2 mm 为最佳焦深参量。

实验中采取激光脉冲多次累加去除被测物质表面的杂质及空气中杂质的影响,实验条件为 20 次的累加效果。记录每种样品 4 幅 LIBS 光谱图,每幅光谱图是 20 个激光脉冲作用在样品表面不同点的平均结果。每次激光脉冲冲击打样品表面不同区域,提高光谱质量。

2 玻璃样品谱线定量分析

2.1 测得样品的谱线图

图 4 为样品的激光诱导击穿等离子体光谱图,在光谱图中可看出 Si 和 Ba 的各个波长和相应的光强,主要元素都有峰值出现,符合自由定标的要求,波长范围在 200 nm~870 nm 之间,在计算机相应的软件上,放大谱线可以得到 Si 元素激发的波长有 251.62 nm、256.61 nm、288.16 nm 等, Ba 元素激发的波长有 270.26 nm、388.93 nm、455.40 nm、493.40 nm、553.54 nm 等。

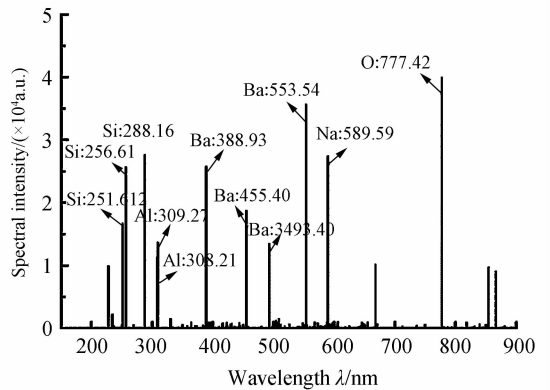


图 4 样品的谱线

Fig. 4 LIBS line of the sample

2.2 提取光谱中的数据信息

样品的 LIBS 谱线中包含了多种元素的所有发射谱信息,因此首先要找出能反应谱线特征的数据:特征波长 λ 、高能级能量 E_k 、测量的谱线强度 I 。其次从原子光谱标准与技术数据库 NIST 上查得 k 能级向 i 能级的跃迁几率 A_{ki} 和 $g_k \cdot A_{ki}$, 算出高能级简并度 g_k , 例如查得 Si 在 413.089 nm 时,跃迁几率 A_{ki} , $g_k \cdot A_{ki}$ 的值分别为 $1.74e+08$, $1.39e+09$, 由此可求得特征波长 λ 、高能级能量测量的谱线 I 、强度 E_k 、 k 能级向 i 能级的跃迁几率 A_{ki} 、高能级简并度的值 g_k 。

2.3 利用自由定标法进行数据分析

自由定标模型^[18]的假设前提:1)激光等离子体处于局部热平衡状态;2)激光等离子体内原子的组成能真实反映分析对象的物质组成;3)忽略等离子体的自吸收效应^[19];4)认为该激光等离子体是一个光学薄等离子体。基于以上的假设,实验得到的粒子的特征谱线强度可用式(1)表示,根据谱线的强度直接计算元素的原子含量

$$I_{\lambda}^{ki} = FC_s \frac{g_k A_{ki} \exp(-E_k/k_B T_e)}{U_s(T_e)} \quad (1)$$

式中: λ 为选择分析的特征谱线波长; k 为特征波长对应的电子跃迁的高能级; i 为特征波长对应的电子跃迁的低能级; I 为测量的谱线强度; A_{ki} 为 k 能级向 i 能级的跃迁几率; E_k 为高能级能量; g_k 为高能级简并度; k_B

为波尔兹曼常量, C_s 为该发射线所对应的原子含量, $U_s(T_e)$ 为配分函数, T_e 为等离子体电子温度, F 为试验参量, F 、 T_e 和 C_s 通过计算求得. 假设

$$\begin{cases} x = E_k \\ y = \ln \frac{I_\lambda^{ki}}{g_k \cdot A_{ki}} \\ m = -\frac{1}{k_B T_e} \\ q_s = \ln \frac{FC_s}{U_s(T_e)} \end{cases} \quad (2)$$

带入式(1)得到 $y = mx + q_s$, 即

$$\ln \left\{ \frac{I_\lambda^{ki}}{g_k A_{ki}} \right\} = -\frac{E_k}{K_B T_e} + \ln \frac{FC_s}{U_s(T_e)} \quad (3)$$

将选取的特征谱线 λ 对应的参量值带入到式(2)可以得到 x 、 y 的值. 根据同种元素不同谱线的 x 、 y 得到一个波尔兹曼平面.

样品 I 的硅和钡的波尔兹曼平面如图 5、6.

图中可以得到硅和钡对应的波尔兹曼曲线的斜率 m 和截距 q_s 分别为

$$\text{Si: } m = -0.459, q_s = 10.68$$

$$\text{Ba: } m = -0.582, q_s = 10.89$$

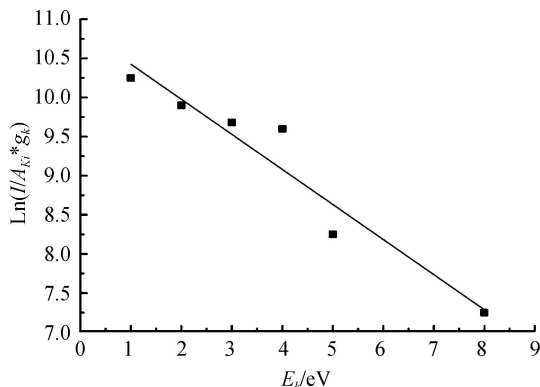


图 5 Si 的波尔兹曼平面
Fig. 5 Boltzmann plane of Si

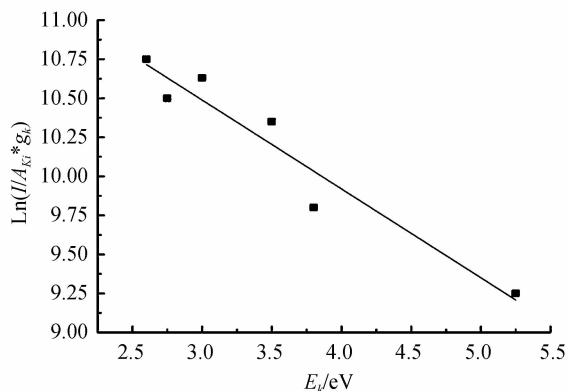


图 6 Si 的波尔兹曼平面
Fig. 6 Boltzmann plane of Ba

在自由定标法中, 等离子体的温度计算是影响实验精确度的一个很重要的参量. 在确定了实验参量 F 之后, 得到等离子电子温度就可以根据式(1)得到分析元素的浓度. 所以在实验选取了谱线丰富、能级分布比较宽的硅和钡计算等离子体电子的温度, 利用多条谱线的信息来替代一对谱线的信息有助于获得更精确的温度测量值, 根据硅和钡波尔兹曼平面拟合曲线的斜率可以得到等离子体电子的温度分别为: 25 303 K 和 19 956 K, 根据拟合度, 此时对电子温度的计算误差范围在 6.8%~8.8% 之间, 误差在本实验的允许范围之内.

根据得到的电子温度 T_e 和 q_s 结合式(4)

$$U_s(T_e) = \sum g_k \exp \left\{ -\frac{E_k}{K_B T_e} \right\} \quad (4)$$

可得到配分函数的值 $U_s(T)$, F 的值根据对样品中所有元素浓度的归一化可求得

$$\sum C_s = \frac{1}{F} \sum U_s(T_e) e^{q_s} = 1 \quad (5)$$

得到 $F = 477.13$, 最后, 根据公式

$$C_s = \frac{U_s(T_e)}{F} \exp(q_s) \quad (6)$$

计算样品中 Si 和 Ba 的质量浓度, 并且进行五次重复测量对比, 分析结果见表 2 和表 3.

表 2 四个样品中 Si 含量的分析结果

Table 2 The analysis results of Si content in the four samples

Samples	Actual content/%	Measured content/%					$\bar{X}/\%$	AASD/%	SD/%
		1	2	3	4	5			
I	13.7	13.0	14.6	14.1	12.9	13.1	13.54	4.96	0.76
II	15.6	17.5	17.3	16.8	17.7	16.9	17.24	10.26	0.38
III	17.4	15.7	18.6	15.8	15.5	15.9	16.30	9.08	1.29
IV	15.6	13.8	14.1	14.6	13.2	14.4	14.02	10.12	0.55

T 检验结果: $t = 0.4221$, $p = 0.3506 > 0.05$, 按照 0.05 的显著性水平测验, 测量值和实际值无明显差异.

表 3 四个样品中 Ba 含量的分析结果

Table 3 The analysis results of Ba content in the four samples

Samples	Actual content/%	Measured content/%					$\bar{X}/\%$	AASD/%	SD/%
		1	2	3	4	5			
I	29.9	31.2	32.1	28.6	30.7	29.4	30.40	4.07	1.40
II	30.6	28.8	31.1	32.2	29.3	32.6	30.80	4.31	1.70
III	42.6	46.7	46.3	47.1	45.9	47.5	46.70	9.62	0.63
IV	41.7	38.7	38.4	37.9	39.0	39.3	38.66	6.14	0.54

T 检验结果: $t = -0.3014$, $p = 0.3913 > 0.05$, 按照 0.05 的显著性水平测验, 测量值和实际值无明显差异.

3 结论

采用由调 Q 脉冲 Nd:YAG 激光器、中阶梯光栅光谱仪和 ICCD 检测器等组成的激光诱导击穿光谱系统采集了标准玻璃样品的激光诱导击穿光谱. 提取光谱信息, 结合自由定标法分别建立了样品中 Si 和 Ba 的玻尔兹曼曲线, 计算测得 4 个玻璃样品中主要元素原子 Si 和 Ba 的质量含量. Si 含量相对误差在 4.96%~10.12% 之间, 标准差在 0.38%~1.29% 之间. Ba 含量的相对误差在 4.07%~9.62% 之间, 标准差在 0.54%~1.70% 之间. T 测验结果表明, 样品实验测量值与实际值无显著差异.

影响 LIBS 测量的误差原因复杂, 主要原因有以下几点:

1) 基体效应的影响. 由于基体效应的影响, 对同种元素在不同基质的情况下进行分析时, 外标法、传统强度内定标法和内定标法等需要不同的定标曲线, 因此大大限制了该技术定量分析的应用, 而本文采用的自由定标法不需要采用大量的标准样品得到标准曲线, 可直接根据测得的所有元素谱线相对强度计算出待测元素的浓度, 在一定程度上克服了基体效应的影响, 精确度有了一定的提高. 同时为了进一步减小该效应的影响, 实验采用 20 个激光脉冲作用在样品表面不同点的平均值作为测量结果.

2) 自吸收效应的影响. 在实际的试验中, 等离子体不能满足光学薄膜的要求, 当等离子体自身辐射的谱线通过等离子体时, 等离子体不均匀, 激发的光谱可能被处于低能级的同类粒子吸收, 从而使得发射出的谱线强度减弱. 为了减小自吸收效应的影响和减小样品表面非均匀性对实验结果的影响, 激光聚焦在样品表面的光斑直径约为 500 μm . 重复测量之后, 该效应对四种样品等离子体电子温度的影响范围在 4.9%~8.8% 之间.

3) 自由定标法是一种基于全谱信息的定量方法, 因此理论上需要记录等离子体中所有物质元素的光谱信息, 在实验中可能包含被测元素未检测到的谱线或者含微量元素的谱线, 但这些特征谱线信号较弱, 出现数目较少, 降低了自由定标法拟合的要求.

激光诱导击穿技术的数据处理是重点. 与内定标法、传统强度内标法和外定标法等相比在 LIBS 技术中进行数据处理利用自由定标法最突出的优点是不需要采用大量的标准样品得到标准曲线, 过程简单, 在一定程度上克服了基体效应对实验结果的影响, 提高了精确度.

参考文献

[1] XU Jun-jun, MEI Peng, LI Qiu-rong, *et al.* Determination of ultratrace copper in barium phosphate laser Glass by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. *Chinese*

- Journal of Analytical Chemistry*, 2015, **43**(1): 27-32.
- [2] MEI Yan, MA Mi-xia, NIE Zuo-ren. Determination of film thickness component and content based on glass surface by using XRF spectrometry [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, **33**(12): 3408-3410.
- [3] WU Hao, WEI Yan, CHEN Huan. Determination of chemical composition of sodium silicate by X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Inorganic Chemicals Industry*, 2013, **45**(4): 56-59.
- 吴浩, 魏艳, 陈欢. X 射线荧光光谱法测定液体水玻璃化学成分 [J]. *无机盐工业*, 2013, **45**(4): 56-59.
- [4] ZHAO Hong-xia, CHEN Huan-sheng, LI Qing-hui, *et al.* Nondestructive identification of ancient chinese glasses by raman and proton-induced X-ray emission spectroscopy [J]. *Chinese Optics Letters*, 2011, **9**(3): 56-64.
- [5] SIQIN Bi-li-ge, LI Qing-hui, GAN Fu-Xi. Analysis of ancient chinese potash glass by laser ablation inductively coupled Plasma-atomic emission spectrometry/mass spectrometry [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, **41**(9): 1328-1333.
- 斯琴毕力格, 李青会, 干福熹. 激光剥蚀-电感耦合等离子体-原子发射光谱/质谱法分析中国古代钾玻璃组分 [J]. *分析化学*, 2013, **41**(9): 1328-1333.
- [6] NEGRE E, MOTTO-ROS V, PELASCINI F, *et al.* On the performance of Laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative analysis of minor and trace elements in glass [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, **30**(2): 417-425.
- [7] WANG Qi, CHEN Xing-long, YU Rong-hua, *et al.* Quantitative analysis of the element of Mn and Cr in the steel by using Laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, **31**(9): 2546-2551.
- 王琦, 陈兴龙, 余嵘华等. 基于激光诱导击穿光谱技术对钢中 Mn 和 Cr 元素的定量分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, **31**(9): 2546-2551.
- [8] CHEN Xing-long, DONG Feng-zhong, WANG Jing-ge, *et al.* Slag quantitative analysis based on PLS model by Laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(9): 0930002.
- 陈兴龙, 董凤忠, 王静鸽, 等. PLS 算法在激光诱导击穿光谱分析炉渣成分中的应用 [J]. *光子学报*, 2014, **43**(9): 0930002.
- [9] LIN Yong-zeng, YAO Ming-yin, CHEN Tian-bing, *et al.* Detection of Cu and Cr in the soil of navel orange plantation in gannan by LIBS [J]. *Laser Optoelectronics Progress*, 2013, **50**(5): 204-208.
- 林永增, 姚明印, 陈添兵, 等. 激光诱导击穿光谱检测赣南脐橙种植土壤的 CU 和 CR [J]. *激光与光电子学进展*, 2013, **50**(5): 204-208.
- [10] CHEN Xing-long, DONG Feng-zhong, TAO Guo-qiang, *et al.* Fast lithology identification by Laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, **40**(12): 237-242.
- 陈兴龙, 董凤忠, 陶国强, 等. 激光诱导击穿光谱在地质录井岩性快速识别中的应用 [J]. *中国激光*, 2013, **40**(12): 237-242.
- [11] WANG Xiong, WANG Jian-hua, YE Jian-hua, *et al.* Analysis of distribution and contents of heavy metal pollution in fish Body with Laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, **33**(1): 206-209.
- 万雄, 王建宇, 叶建华, 等. 激光诱导击穿光谱对污染鱼体内重金属元素分布与含量的分析 [J]. *光谱学与光谱分析*,

- 2013, **33**(1):206-209.
- [12] ZHAO Feng, LI Ming-ming, ZHANG Jin-ping, *et al.* Properties of Er³⁺ doped optical glasses by Laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Laser*, 2013, **33**(6): 633-638.
赵峰, 李明明, 张金平, 等. 掺 Er³⁺ 光学玻璃激光诱导击穿光谱特性研究[J]. *应用激光*, 2013, **33**(6):633-638.
- [13] CARMONA N, OUJJA M, GASPARD S, *et al.* Lead determination in glasses by Laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta art B Atomic Spectroscopy*, 2007, **62**(2): 94-100.
- [14] BRIDGE C M, POWELL J, STEELE K L, *et al.* Forensic comparative glass analysis by Laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2007, **62**(12): 1419-1425.
- [15] SHAO Yan, GAO Xun, DU Chuang, *et al.* The LIBS experiment condition optimization of alloy steel [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, **33**(2): 531-534.
邵妍, 高勋, 杜闯, 等. 合金钢的激光诱导击穿光谱实验条件优化[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, **33**(2):531-534.
- [16] ZHENG Pei-chao, LIU Hong-di, WANG Jin-mei, *et al.* Influences of laser pulse energy on physical characteristics of Laser-induced aluminum alloy plasma [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(9): 0914003.
郑培超, 刘红弟, 王金梅, 等. 激光脉冲能量对激光诱导铝合金等离子体物理特性的影响[J]. *光子学报*, 2014, **43**(9): 0914003.
- [17] CHEN Jin-zhong, MA Rui-ling, WANG Jing, *et al.* Detection of the elements Mn and Ni in a steel sample by Laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2014, **43**(12):1214001.
陈金忠, 马瑞玲, 王敬, 等. 激光诱导击穿光谱技术测定钢样品中元素 Mn 和 Ni[J]. *光子学报*, 2014, **43**(12):1214001.
- [18] DONG J, LIANG L, WEI J, *et al.* A method for improving the accuracy of calibration-free Laser-induced breakdown spectroscopy (CF-LIBS) using determined plasma temperature by genetic algorithm (GA) [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, **30**(6):1336-1344.
- [19] KAIHOVIRTA N, LONGO G, GIL-ESCRIG L, *et al.* Self-absorption in a light-emitting electrochemical cell based on an ionic transition metal complex[J]. *Applied Physics Letters*, 2015, **106**(10): 52-58.