

doi: 10.3788/gzxb20184708.0847002

# 基于 LIBS 技术在线监测熔融铝水中的元素成分

辛勇<sup>1,2,3</sup>, 李洋<sup>1,2</sup>, 李伟<sup>4</sup>, 刘学<sup>4</sup>, 李菁菁<sup>4</sup>, 杨志家<sup>1,2</sup>, 于海斌<sup>1,2</sup>, 孙兰香<sup>1,2</sup>

(1 中国科学院沈阳自动化研究所 工业控制网络与系统研究室, 沈阳 110016)

(2 中国科学院网络化控制系统重点实验室, 沈阳 110016)

(3 中国科学院大学, 北京 100049)

(4 辽宁忠旺集团有限公司, 辽宁 辽阳 111003)

**摘 要:**在辽宁忠旺集团有限公司的熔铸厂,利用自主研制的 LIBS 液态金属成分在线分析仪对熔融铝水的成分进行了在线监测,研究了通入探杆中氩气的最佳流量以及探测深度与氩气波动的规律,发现氩气流量为 1~1.4L/min 时,光谱强度最强,探测深度位于氩气压力波动范围在 $\pm 300$  Pa,并且压力波动有规律时的位置,各元素浓度稳定性好;利用实验室分析得到的固样数据对设备进行了标定,长时间测试得到的在线监测结果为:Si、Fe、Cu、Mn、Cr 的重复精度都小于 2%;浓度在 0.1%~1%之间的 Si、Fe、Mg 的测量偏差都小于 0.01%,浓度低于 0.1%的 Cu、Mn、Cr 的测量偏差都小于 0.001%;探杆多次升降浓度测量的稳定性小于 3%。LIBS 液态金属成分分析仪的测量重复精度、测量偏差以及多次升降测量的稳定性都能满足工业现场要求,完全可以实现实时、在线监测熔融铝水的成分。

**关键词:**激光诱导击穿光谱;在线;铝水;重复精度;测量偏差

中图分类号:0657.3; 0433.1

文献标识码:A

文章编号:1004-4213(2018)08-0847002-8

## In-situ Analysis of Molten Aluminum by Laser-induced Breakdown Spectroscopy System

XIN Yong<sup>1,2,3</sup>, LI Yang<sup>1,2</sup>, LI Wei<sup>4</sup>, LIU Xue<sup>4</sup>, LI Jing-jing<sup>4</sup>,

YANG Zhi-jia<sup>1,2</sup>, YU Hai-bin<sup>1,2</sup>, SUN Lan-xiang<sup>1,2</sup>

(1 Laboratory of Industrial Control Network and System, Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, China)

(2 CAS Key Laboratory of Networked Control Systems, Shenyang 110016, China)

(3 University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China)

(4 Liaoning Zhongwang Group Co., Ltd., Liaoyang, Liaoning 111003, China)

**Abstract:** LIBS on-line analyzer for liquid metal composition, which is designed by the LIBS project group of Shenyang Institute of automation, Chinese Academy of Sciences, is a analytical system for on-line monitoring of molten metal components in the metallurgical industry. We used this system to monitor the composition of molten aluminum in melting and casting plant of Liaoning Zhongwang Group Co., Ltd. After several months testing, we obtained that the optimum flow rate of argon in the probe tube is 1~1.4 L/min, and when the detection depth is located at the position where the pressure fluctuation range of argon is  $\pm 300$  Pa and the pressure fluctuation is regular, the concentration of each element is stable. Finally, we calibrated our equipment by solid sampling data from laboratory analysis. The obtained results of on-line monitoring are as follows: the repeatability accuracy of Si, Fe, Cu, Mn and Cr is less than 2%; the measurement deviation is less than 0.01% for Si, Fe, Mg (concentration is between 0.1%~1%), and is less than 0.001% for Cu, Mn and Cr (concentration is less than 0.1%); the stability of the multiple rise and fall of the probe is less than 3%. On-line monitoring data meet the requirements of

基金项目:国家重点研发计划(No. 2016YFF0102502),国家自然科学基金(No. 61473279),中科院前沿技术项目(No. QYZDJ-SSW-JSC037),沈阳双百工程项目(No. Z17-7-006)资助

第一作者:辛勇(1982-),男,副研究员,博士研究生,主要研究方向为激光光谱在线分析技术. Email: xinyong@sia.cn

导师(通讯作者):孙兰香(1980-),女,研究员,博士,主要研究方向为工业在线分析仪器研制. Email: sunlanxiang@sia.cn

收稿日期:2018-06-30;录用日期:2018-08-11

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

factory, so we can realize real time and on-line monitoring the compositions of molten aluminum.

**Key words:** Laser-induced breakdown spectroscopy; On-line; Molten Aluminum; Repetition precision; Measurement deviation

**OCIS Codes:** 300.6365; 300.2140; 100.2960; 300.6210; 140.3440

## 0 引言

在冶金及熔铸行业中,成分检测一直处于关键地位,对产品成分的控制直接决定了产品质量和能源利用效率.目前冶金及熔铸行业的成分检测主要是通过人工取样—冷却—制样等一系列过程,然后送到实验室进行分析,属于离线分析,不能实时指导生产过程,极大地影响了生产效率同时造成了能源浪费.

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术是一种基于激光与物质材料相互作用的定性、定量分析技术<sup>[1-3]</sup>,其基本原理是利用一束高能量的激光聚焦到被测物体的表面,从而烧蚀产生等离子体,通过对等离子体光谱进行收集分析,得到被测物体的元素成分<sup>[4-6]</sup>.由于 LIBS 技术具有多元素同时快速分析,无需制备样品,可同时测量固体、液体、气体等多种优点<sup>[7-10]</sup>,在很多领域都受到了国内外学者的关注<sup>[11-14]</sup>.

由于 LIBS 技术无需制备样品,所以非常适合在线、原位分析,很多学者致力于将 LIBS 技术应用于在线监测冶金领域生产过程中熔融金属的元素成分<sup>[15,16]</sup>.NOLL 等<sup>[17,18]</sup>开发了一套 LIBS 系统用于在线监测熔融钢液成分,包括 C、P、S 等元素的浓度被成功的监测.PALANCO 等<sup>[19]</sup>设计了一个远程开放式 LIBS 系统成功监视了钢液中 Cr、Ni 的浓度变化.RAI 等<sup>[20,21]</sup>利用通过光纤传输的 LIBS 探头测量了熔融铝液中的 Cr、Cu、Mg、Mn、Si、Zn 的浓度.美国 Energy Research 公司受美国能源部资助,开发了能够实时检测熔融铝合金成分的系统<sup>[22]</sup>.SABSABI 等<sup>[23,24]</sup>利用浸入式 LIBS 探头插入到熔融 Zn 锅中进行在线分析.国内孙兰香课题组<sup>[25,26]</sup>利用 LIBS 技术对钢液及电解铝成分进行了在线监测,董凤忠等<sup>[27]</sup>对冶炼中产生的炉渣成分结合 PLS 进行了分析.

利用 LIBS 技术在线监测冶金行业中熔融金属成分的可行性已经被证实,但是在冶金工业现场长期稳定运行面临很大的挑战.本文利用自主研发的 LIBS 液态金属成分分析仪,在辽宁忠旺集团有限公司的熔铸厂对熔融铝水的成分进行了长期在线测试,研究了氩气流量对谱线的影响、探测深度与氩气压力波动的规律,以及在线监测数据的重复精度、测量偏差以及多次测量的稳定性.

## 1 实验

LIBS 液态金属成分在线分析仪为中国科学院沈阳自动化研究所 LIBS 课题组自主研发的一套用于在线监测冶金工业现场中熔融金属成分的分析系统,图 1 为 LIBS 液态金属成分在线分析仪在辽宁忠旺集团有限公司的熔铸厂进行在线监测的现场图片.

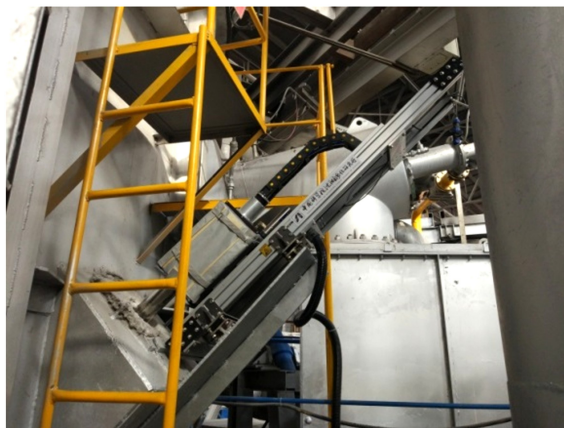


图 1 熔铸厂现场测试图

Fig.1 Field test in melting and casting plant

## 1.1 光学系统

为了保证在工业现场恶劣环境下光学系统的洁净, 将所有光学镜片都密封到一个专门的光学腔中, 整套光学系统的示意图如图 2 所示, 其中 Mirror1 为 1 064 高反镜, Mirror2 为二向色镜, PD 为光电二极管)

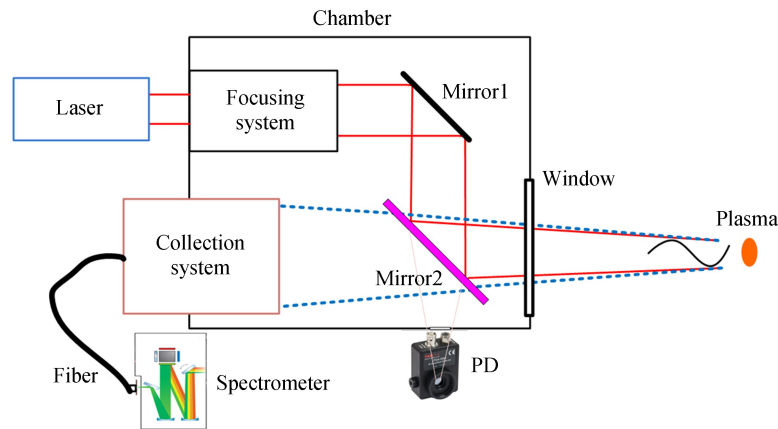


图 2 光学系统示意图

Fig.2 Diagram of experiment system

激光器是半导体泵浦的 Nd : YAG 激光器 (M-NANO Nd : YAG-80mJ-8ns-20, Montfort Laser GmbH), 激光波长 1 064 nm, 最大脉冲能量 80 mJ, 脉冲宽度  $8 \pm 5$  ns, 最高重复频率 40 Hz.

激光经过光学腔中的扩束聚焦系统 (伽利略结构, 扩束倍率  $1.8 \times$ ), 扩束后的激光经过反射镜 1 和二向色镜 2 (反 1 064 nm, 透 250-800 nm), 通过改变扩束聚焦系统中两组镜片的间距, 使激光在不同距离 (0.5 ~ 1.5 m) 下聚焦, 从而激发样品产生等离子体. 等离子体发射光透过二向色镜后传输到光谱收集系统进而通过光纤耦合到光谱仪中, 光谱仪为光纤光谱仪 (AvaSpec-ULSi2048-USB2, Avantes Co.), 谱段为 250 ~ 360 nm, 分辨率为 0.1 ~ 0.15 nm.

激光器的时序控制以及激光与光谱仪的采样延迟时间通过自主研发的多通道时序控制器实现同步控制. 光电二极管通过收集少量透射过二向色镜的激光, 可以实时监测激光能量的变化.

## 1.2 实验条件及实验过程

等离子体在产生初期由于连续背景辐射强烈导致谱线信噪比低, 通过一定延迟时间采集光谱可以提高谱线的信噪比. 本文中光谱仪的采样延时设置为  $1 \mu\text{s}$ , 探测器积分时间为 1.1 ms. 激光能量为 65 mJ, 重复频率为 10 Hz, 探杆长度为 1.35 m.

LIBS 液态金属成分在线分析仪于 2017 年 11 月 8 日安装在熔铸厂 63T 熔铝炉的 E1 炉的测温口处, 设备经过几个月的调试、改进, 解决现场遇到的各种问题, 最终可以实时、在线监测熔融铝水成分.

整个测试过程为: 首先, 在探杆中充入氩气, 保证激光和等离子体信号光在探杆中不受烟尘等的影响, 当熔铝炉中的铝水温度达到  $760^\circ\text{C}$  时, 将探头从测温口下降到铝水中合适的深度, 开始采集光谱数据, 进而实时转换成铝水中各元素浓度的浓度值, 浓度数据通过以太网实时传送到控制室中, 采集完光谱数据后再将探头升起来, 等待下一炉测试.

E1 炉主要熔炼铝合金模板, 属于 6 系铝合金, 包含 Si、Mg、Fe、Cu、Mn、Cr 等元素.

## 2 测试结果与分析

### 2.1 氩气流量与光谱强度的关系

在插入到熔融铝水中的探杆中吹氩气, 第一可以吹开液面上的渣子, 保证探测的是铝水的成分; 第二可以阻挡现场产生的烟尘进入到探杆中; 第三对光谱信号能起到一定的增强作用; 此外还可以对探杆起到一定的冷却作用.

图 3 为氩气流量与光谱强度的关系, 从图 3 中可以看出, 当氩气流量为 1 ~ 1.4 L/min 时, 光谱强度最强, 这是因为当气流太小时, 探杆内产生的烟雾不能有效的吹散, 影响了激光的聚焦效率以及光谱的收集效率; 当气流太大时, 液面波动太大, 使得激光聚焦位置偏离焦点过大, 影响激光聚焦, 导致谱线偏弱.

根据现场实际条件,为了节约氩气的用量,最终选取氩气流量为 1 L/min.

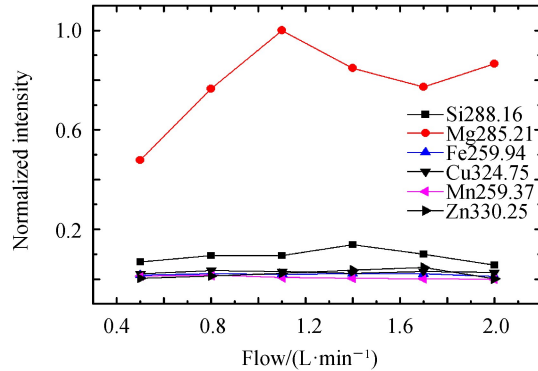


图 3 氩气流量与光谱强度的关系

Fig.3 The relationship between argon flow and spectral intensity

### 2.2 探测深度与氩气压力波动规律

探杆插入到熔融铝水中,只有插到合适的深度,才能收集到稳定的谱线,图 4 与图 5 分别为探杆插到铝水不同深度下各元素浓度变化及氩气压力波动规律,从图 4 和图 5 中可以看出:

1)时刻 10:00 到 10:09,探杆下降到压力约为 5 200 Pa 左右,氩气压力波动范围在  $\pm 300$  Pa,并且压力波动有规律,此时探杆应该是插到了铝水中,氩气通过铝水表面一个气泡接着一个气泡有规律的鼓出来,所以各元素浓度稳定性很好.

2)时刻 10:11 到 10:16,将探杆上升到压力约为 1 950 Pa 的位置,氩气压力波动小,只有  $\pm 50$  Pa,并且压力波动没有规律,此时激光应该是打到了铝水上面的渣层中,从图 4 中可以看出此时的 Mg 元素浓度偏高,这是因为 Mg 元素比较活泼,容易跟空气中的氧气发生反应,所以炉渣中 Mg 元素的含量高.同时由于压力波动没有规律,所以各元素浓度的整体稳定性差.

3)时刻 10:17 到 10:36,继续将探杆下降到压力大概为 5 100 Pa 的位置,氩气压力波动范围在  $\pm 300$  Pa,并且压力波动有规律,现象同 1)时刻的一致,因此各元素的浓度稳定性很好.

4)时刻 10:38 到 10:49,将探杆升起来一点,压力大概为 4 200 Pa,此时压力波动范围在  $\pm 300$  Pa,并且压力波动有规律,现象同 1)和 3)时刻的一致,因此各元素的浓度稳定性很好.

5)时刻 10:50 到 10:59,继续将探杆升起来,压力大概在 3 000 Pa,此时压力波动范围在  $\pm 300$  Pa,但是压力波动没有规律,此时探测的应该是铝水和渣子混合状态,从图 4 中也可以看出 Mg 的浓度偏高,但是浓度稳定性比完全打到渣子上时好一些.

6)时刻 11:00 到 11:15,重新将探杆下降到压力大概为 5 100 Pa 的位置,此时完全能恢复 3)的状态,压力波动在  $\pm 300$  Pa,且波动有规律,因此各元素的浓度稳定性很好.

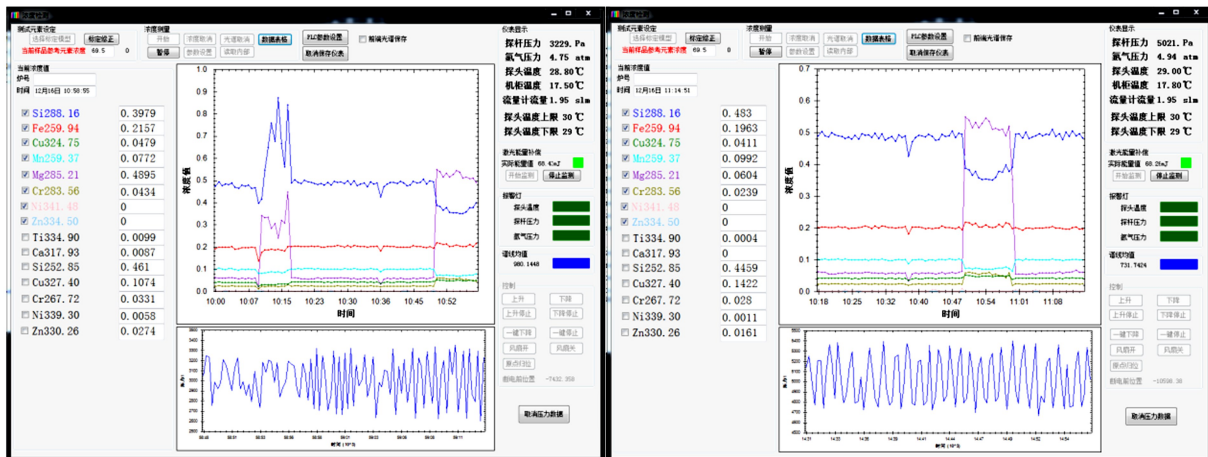


图 4 探杆不同深度下各元素浓度变化规律

Fig.4 The relationship between the depth of the probe and the concentration of each element

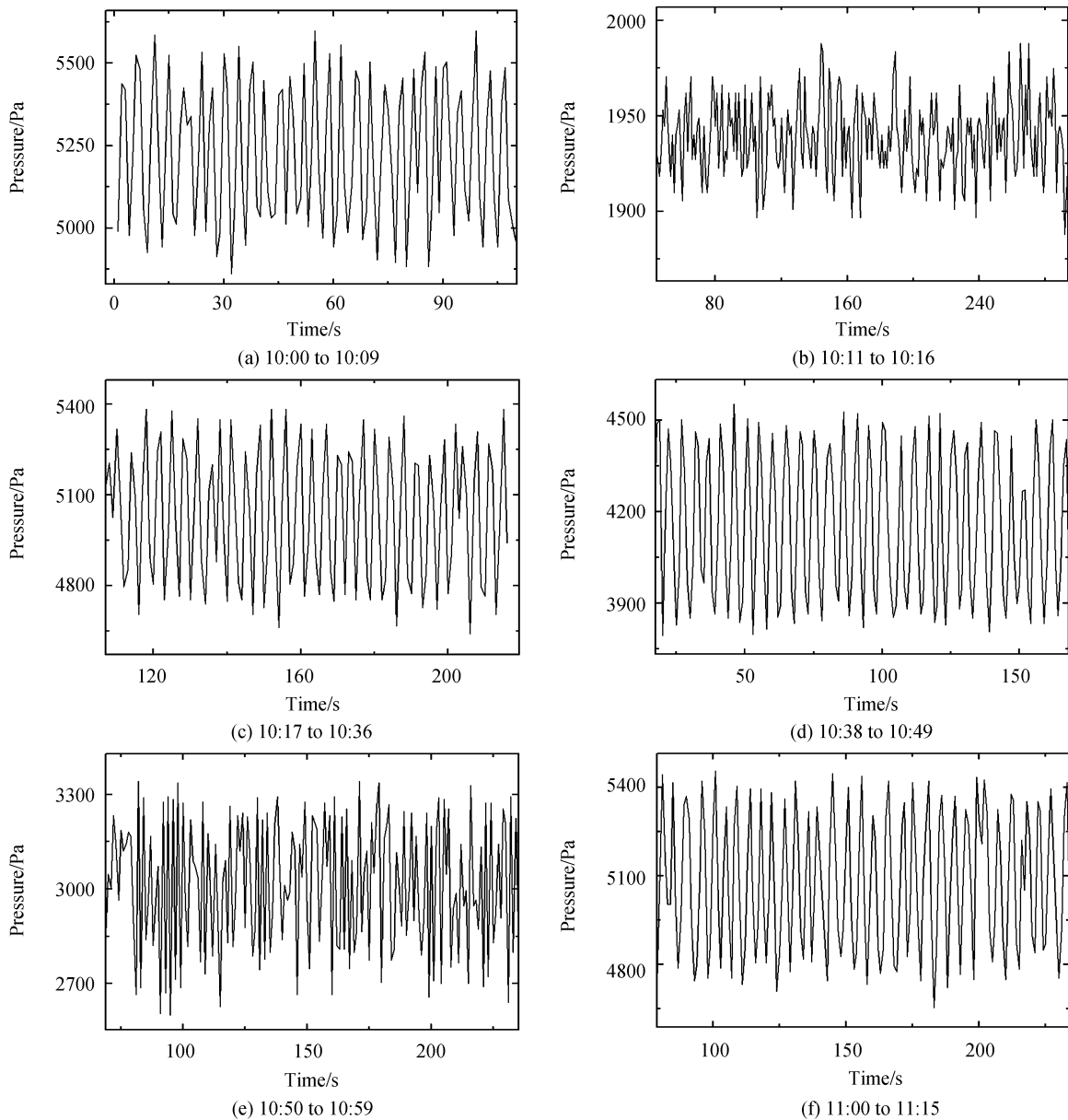


图 5 氩气压力不同深度下的波动规律

Fig.5 The fluctuation law of argon pressure at different depths

### 2.3 在线监测

将探杆下降到铝水中合适的深度进行长时间测试, 在线测试完之后, 人工取样、冷却后送到实验室, 利用火花直读光谱仪对固样进行分析, 实验室分析结果见表 1.

表 1 实验室测试结果

Table 1 The test results of laboratory

	Si /%	Fe /%	Cu /%	Mn /%	Mg /%	Cr /%
1	0.380 9	0.145 2	0.025 1	0.031 2	0.173 8	0.012 9
2	0.384 8	0.150 4	0.025 3	0.031 4	0.174 7	0.012 9
3	0.387 6	0.147 9	0.025 3	0.031 6	0.173 5	0.013 2
4	0.386 6	0.150 7	0.025 5	0.032 1	0.175 7	0.013 7
AVG	0.385 0	0.148 6	0.025 3	0.031 5	0.174 4	0.013 2
RSD	0.768 7	1.722 5	0.651 9	1.217 1	0.590 5	2.831 4

利用实验室得出的固体分析结果对设备进行标定, 为了降低现场因素对光谱引起的波动, 采取 400 次测

量取平均的方法来消除其影响.标定采用内标法,各元素选取的分析线分别为:SiI 288.16、FeII 259.94、CuI 324.75、MnII 259.37、MgI 285.21、CrII 283.56,参考线选取的是 AlI 266.04.

为了验证测试数据的重复性,在同一炉内进行了长时间测试,将所取得的数据按 400 个分成一组,共分成 22 组,表 2 为在线分析结果与离线分析结果的对比.其中重复精度用浓度测量的平均相对标准差(Relative Standard Deviation,RSD)表示,测量偏差用均方根误差(Root Mean Square Error, RMSE)表示. RSD 和 RMSE 的定义为

$$RSD = \frac{\sum_{i=1}^n SD(c_i)}{\bar{c}_i} \quad (1)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (C - c_i)^2} \quad (2)$$

式中, $n$  为 22,  $c_i$  为每组的在线测试值, $\bar{c}_i$  为 22 组数据的平均值, $SD(c_i) = \sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (c_i - \bar{c}_i)^2}$  为 22 个数据间的标准差, $C$  为实验室实际测试值.

表 2 在线分析结果与实验室分析结果对比

	Si/%	Fe/%	Cu/%	Mn/%	Mg/%	Cr/%
1	0.389 5	0.148 2	0.025 3	0.031 2	0.168 3	0.013 4
2	0.391 5	0.145	0.025 8	0.031 6	0.167 4	0.013 4
3	0.380 9	0.141 8	0.025 1	0.030 8	0.164 3	0.013 1
4	0.395 6	0.147 1	0.025 9	0.032 1	0.160 5	0.013 1
5	0.378 7	0.146 5	0.025 4	0.031 4	0.166 4	0.013 4
6	0.383 8	0.146	0.025 3	0.031 7	0.171 2	0.013 3
7	0.385 8	0.146 9	0.025 2	0.031 3	0.161 6	0.013 2
8	0.391 9	0.146 9	0.025 8	0.031 4	0.175 7	0.013 1
9	0.386 5	0.147 2	0.025 6	0.031 1	0.176 1	0.013 4
10	0.389 4	0.147 9	0.025 4	0.031 5	0.177 7	0.013 4
11	0.388 8	0.148 1	0.025 7	0.031 1	0.177 2	0.013 4
12	0.402 5	0.150 1	0.026 4	0.032 2	0.178 6	0.013 5
13	0.384 8	0.146 3	0.024 7	0.031 4	0.173 5	0.013 3
14	0.391 2	0.146 8	0.025 7	0.031 4	0.186	0.013 4
15	0.376 9	0.145 6	0.024 5	0.030 6	0.171 1	0.013 5
16	0.394 8	0.144 6	0.026 1	0.031 3	0.180 1	0.013 3
17	0.384 5	0.144 4	0.025	0.031	0.180 3	0.012 7
18	0.397 6	0.148 2	0.026 4	0.031 9	0.187 6	0.013 7
19	0.385 5	0.149 7	0.025 7	0.031 9	0.203	0.013 5
20	0.391 7	0.144 6	0.025 9	0.031 3	0.182 7	0.013 1
21	0.381 1	0.144 6	0.025 4	0.031 3	0.182 7	0.013 5
22	0.378 1	0.146 1	0.025 1	0.030 7	0.180 4	0.013 4
AVG	0.387 8	0.146 5	0.025 5	0.031 4	0.176 0	0.013 3
RSD	1.71	1.30	1.92	1.34	5.52	1.58
Laboratory test value	0.385 0	0.148 6	0.025 3	0.031 5	0.174 4	0.013 2
RMSE	0.007 0	0.002 8	0.000 52	0.000 43	0.009 6	0.000 24

从表 2 可以看出, Si、Fe、Cu、Mn、Cr 的在线分析结果的重复精度 RSD 都小于 2%, Mg 的重复精度 RSD 为 5.52%, Mg 的重复精度偏高可能是由于 Mg 的活性较高, 熔炼过程中容易发生反应. 浓度在 0.1%~1% 之间的 Si、Fe、Mg 的测量偏差 RMSE 都小于 0.01%, 浓度低于 0.1% 的 Cu、Mn、Cr 的测量偏差都小于 0.001%.

表 3 为探杆插到铝水中不同深度下各元素的浓度值, 从表 3 可以看出, 探测深度对测量值没有多大影响, 探杆下降四次测量的不同元素的浓度值的 RSD 都小于 3%.

表 3 不同深度下各元素的浓度值  
Table 3 The change of the concentration of each element at different depths

	Si	Fe	Cu	Mn	Mg	Cr
5 100 Pa	0.385 0	0.148 6	0.025 3	0.031 5	0.174 4	0.013 2
4 200 Pa	0.384 7	0.147 6	0.025 3	0.031 4	0.173 1	0.013 1
5 100 Pa	0.387 8	0.146 5	0.025 5	0.031 4	0.176 0	0.013 3
5 200 Pa	0.375 4	0.144 7	0.023 9	0.031 0	0.181 5	0.012 9
RSD/%	1.41	1.14	2.96	0.71	2.10	1.30

从以上在线监测结果表明, LIBS 液态金属成分分析仪的测量重复精度、测量偏差以及探杆多次升降测量的稳定性都能满足工业现场要求, 完全可以实现实时、在线监测熔融铝水的成分。

### 3 结论

本文利用自主研制的 LIBS 液态金属成分分析仪, 在辽宁忠旺集团有限公司的熔铸厂对熔融铝水的成分进行了在线测试。设备经过几个月的调试、改进、测试, 最终得到了通入探杆中氩气的最佳流量为 1 L/min, 探测深度位于氩气压力波动范围在  $\pm 300$  Pa, 并且压力波动有规律时的位置, 各元素浓度稳定性好, 最后利用实验室分析得到的固样数据对设备进行了标定。长时间测试得到的在线监测结果为: Si、Fe、Cu、Mn、Cr 的重复精度 RSD 都小于 2%; 浓度在 0.1%~1% 之间的 Si、Fe、Mg 的测量偏差 RMSE 都小于 0.01%, 浓度低于 0.1% 的 Cu、Mn、Cr 的测量偏差 RMSE 都小于 0.001%; 探杆多次升降浓度测量的稳定性 RSD 小于 3%。LIBS 液态金属成分分析仪最终经受住了工业现场高温、震动、粉尘等的考验, 测量数据也满足工厂精度要求, 可以真正实现冶金工业现场熔炼过程中的化学成分实时、在线监测。

**致谢:** 特别感谢辽宁忠旺集团有限公司科技管理部李洪林部长、高凤侠科长和熔铸厂张德超副厂长以及现场工人在安装、测试过程中给予的帮助。

### 参考文献

- [1] NOLLER. Laser-induced breakdown spectroscopy: fundamentals and applications[M]. Berlin: Springer, 2011.
- [2] HAHND W, OMENETTO N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields[J]. *Applied Spectroscopy*, 2012, **66**(4): 347-419.
- [3] FORTESF, LASERNA J J. The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon[J]. *Spectrochimica Acta Part A*, 2010, **65**(12): 975-990.
- [4] HADDADJ E, CANIONI L, BOUSQUET B. Good practices in LIBS analysis: review and advices[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2014, **101**(3): 171-182.
- [5] PATHAKA K, KUMAR R, SINGH V K, *et al.* Assessment of LIBS for spectrochemical analysis: a review[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2012, **47**(1): 14-40.
- [6] YUAN T B, WANG Z, LUI S L. Coal property analysis using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, **28**(7): 1045-1053.
- [7] GUO L B, HAO Z Q, SHEN M, *et al.* Accuracy improvement of quantitative analysis by spatial confinement in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics Express*, 2013, **21**(15): 18188-18195.
- [8] WANG Z, YUAN T B, HOU Z Y, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy in China [J]. *Frontiers of Physics*, 2014, **9**(4): 419-438.
- [9] YU J, ZENG R E. Laser-induced plasma and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in China: The challenge and the opportunity [J]. *Frontiers of Physics*, 2012, **7**(6): 647-648.
- [10] FENGY, YANG J J, FAN J M, *et al.* Investigation of laser-induced breakdown spectroscopy of a liquid jet [J]. *Applied Optics*, 2010, **49**(13): C70-C74.
- [11] ZHOU W D, LI K X, SHEN Q M. Optical emission enhancement using laser ablation combined with fast pulse discharge [J]. *Optics Express*, 2010, **18**(3): 2573-2578.
- [12] ZHAO Y, ZHANG L, YIN W B, *et al.* Homogeneous-material-based calibration method for correcting laser-induced breakdown spectroscopy measurement-error bias in the case of dust pollution[J]. *Applied Optics*, 2017, **56**(35): 9644-9648.
- [13] YU Jian-hua, DONG Mei-rong, LU Ji-dong, *et al.* Spectral characteristics analysis of laser-induced nitrogen in organic materials[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2016, **45**(10): 1030003.  
余建华, 董美蓉, 陆继东, 等. 激光诱导有机物中氮元素的光谱特性分析[J]. *光子学报*, 2016, **45**(10): 1030003.

- [14] XIU Jun-shan, HOU Hua-ming, ZHONG Shi-lei, *et al.* Quantitative determination of heavy metal element Pb in aqueous solution by laser-induced breakdown spectroscopy using paper slice substrates[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, **38**(8): 0815003.  
修俊山, 候华明, 钟石磊, 等. 以滤纸为基质利用 LIBS 定量分析水溶液中铅元素[J]. 中国激光, 2011, **38**(8): 0815003.
- [15] DONG Feng-zhong, CHEN Xing-long, WANG QI, *et al.* Recent progress on the application of LIBS for metallurgical online analysis in China[J]. *Frontiers In Physics*, 2012, **7**(6): 679-689.
- [16] HUDSONS W, CRAPARO J, SARO R D, *et al.* Applications of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) in molten metal processing[J]. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2017, **48**(5): 2731-2742.
- [17] NOLLER, BETTE H, BRYSCH A, *et al.* Laser-induced breakdown spectrometry applications for production control and quality assurance in the steel industry[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, **56**(6): 637-649.
- [18] PETERL, STURM V, NOLL R. Liquid steel analysis with laser-induced breakdown spectrometry in the vacuum ultraviolet[J]. *Applied Optics*, 2003, **42**(30): 6199-6204.
- [19] PALANCO S, CONESA S, LASERNA J J. Analytical control of liquid steel in an induction melting furnace using a remote laser induced plasma spectrometer [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, **19**(4): 462-467.
- [20] RAIK, YUEH F Y, SINGH J P. Laser-induced breakdown spectroscopy of molten aluminum alloy[J]. *Applied Optics*, 2003, **42**(12): 2078-2084.
- [21] RAIK, YUEH F Y, SINGH J P, *et al.* High temperature fiber optic laser-induced breakdown spectroscopy sensor for analysis of molten alloy constituents[J]. *Review of Scientific Instruments*, 2002, **73**(10): 3589-3599.
- [22] SARO R D, WEISBERG A, CRAPARO J. In situ, real time measurement of melt constituents in the aluminum, glass, and steel industries, in final report prepared for the U. S. department of energy under award number DE-FC02-99CH10974[R]. 2005.
- [23] BARILE, STONGE L, SABSABI M, *et al.* Novel method for on-line chemical analysis of continuous galvanizing baths, association for iron and steel technology[R]. AISTECH, Chicago, IL, United states, 2004, 1095-1104.
- [24] SABSABIM, CIELO P. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization[J]. *Applied Spectroscopy*, 1995, **49**(4): 499-507.
- [25] SUN L X, YU H B, CONG Z B, *et al.* In situ analysis of steel melt by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy with a Cassegrain telescope[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2015, **112**: 40-48.
- [26] SUN L X, YU H B, CONG Z B, *et al.* Applications of laser-induced breakdown spectroscopy in the aluminum electrolysis industry[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2018, **142**: 29-36.
- [27] 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): 093002.  
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): 093002.

**Foundation item:** National Key Research and Development Program of China (No. 2016YFF0102502), National Natural Science Foundation of China (No. 61473279), Key Research Program of Frontier Sciences, CAS (No. QYZDJ-SSW-JSC037) and Shenyang Science and Technology Project (No. Z17-7-006)

引用格式: XIN Yong, LI Yang, LI Wei, *et al.* In-situ Analysis of Molten Aluminum by Laser-induced Breakdown Spectroscopy System [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, **47**(8): 0847002

辛勇, 李洋, 李伟, 等. 基于 LIBS 技术在线监测熔融铝水中的元素成分[J]. 光子学报, 2018, **47**(8): 0847002