

引用格式: ZHANG Dacheng, FENG Zhongqi, WEI Kuan, et al. Remote Laser-induced Breakdown Spectroscopy and Its Application (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50(10):1030001

张大成,冯中琦,魏宽,等. 远程激光诱导击穿光谱技术与应用(特邀)[J]. 光子学报,2021,50(10):1030001

远程激光诱导击穿光谱技术与应用(特邀)

张大成,冯中琦,魏宽,杨润强,谷天予,李帅帅,侯佳佳,朱江峰

(西安电子科技大学 物理与光电工程学院, 西安 710071)

摘 要:在冶金工业、核工业、深空探测等领域,受限于高温、强辐射等人员无法达到的极端环境限制,亟需一种可快速准确进行物质成份分析的远距离非接触式探测手段。远程激光诱导击穿光谱技术是一种结合激光远距离传输与控制以及弱光信号采集来获取目标材料物质成份信息的一种技术手段,可以实现极端环境下物质的非接触式远距离探测。本文系统介绍了远程激光诱导击穿光谱系统的光学系统结构,以及不同结构远程激光诱导击穿光谱装置的性能特点及其面临的技术瓶颈。针对远程激光诱导击穿光谱技术探测灵敏度与探测距离受限、光谱信息受限等问题,还介绍了国内外常用的远程激光诱导击穿光谱信号增强方法以及激光诱导击穿光谱与拉曼光谱结合等技术方法。最后简要总结了远程激光诱导击穿光谱技术在爆炸物探测、核工业、深空探测等几个典型领域的应用,展望了其在未来的发展。

关键词:激光诱导击穿光谱;遥感;等离子体;元素分析

中图分类号:O657.3;O433.2;O562.3

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20215010.1030001

Remote Laser-induced Breakdown Spectroscopy and Its Application (Invited)

ZHANG Dacheng, FENG Zhongqi, WEI Kuan, YANG Runqiang, GU Tianyu,
LI Shuaishuai, HOU Jiajia, ZHU Jiangfeng

(School of Physics and Optoelectronic Engineering, Xidian University, Xi'an 710071, China)

Abstract: It is necessary to develop a remote and non-contact technology for material composition analysis in metallurgy, nuclear industry and deep space exploration to protect the operator and equipment in hazardous environments from high temperature and strong radiation. The remote Laser-induced Breakdown Spectroscopy (Remote LIBS) technology is a combination of the two key technologies including the long-distance transmission and control of laser and the collection of weak spectra signals, which can be used to obtain the information of target material composition from a distance. In this review, the remote LIBS systems with different optical structures are presented. The characteristics and bottlenecks of them are also compared. To improve the detection sensitivity and distance, the signal enhancement methods for remote LIBS are summarized in this review. The combination of LIBS and Raman technology used in remote sensing is introduced too. Finally, some typical application of remote LIBS such as explosives detection, nuclear industry, deep space detection, etc. are discussed, and the development of remote LIBS in the future is prospected.

Key words: LIBS; Remote sensing; Plasma; Composition analysis

OCIS Codes: 300.6365; 320.2250; 300.6210

基金项目:国家自然科学基金(No. U2032136),陕西省自然科学基金基础研究计划(No. 2019JCW-03),中央高校基本科研业务费(No. ZD2006)

第一作者:张大成(1981-),男,副教授,博士,主要研究方向为激光光谱与激光技术。Email: dch.zhang@xidian.edu.cn

收稿日期:2021-07-21;录用日期:2021-08-20

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

0 引言

激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术是一种基于等离子体发射光谱分析进行物质成份检测的技术方法。LIBS技术适用于固体、液体和气体等任何形态的样品,且不需要样品制备,对样品损伤极小。因此,LIBS技术近年来在环境监测^[1]、食品安全^[2]、地质勘探^[3]、能源^[4]、冶金^[5]等领域得到广泛关注。相比于传统的化学检测方法,LIBS最显著的特点在于无需样品制备,且其测量是一个纯光学过程,与被测样品接触的只有激光,探测信号为光谱,因此,LIBS具备对样品远程非接触测量的能力。1962年,英国伦敦中央研究实验室的BRECH F首次利用红宝石激光器作为激发源产生并测量了等离子体发射光谱^[6]。1983年,美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的LOREE T R和RADZIEMSKI L J将激光等离子体发射光谱应用于化学分析^[7],并使用了“LIBS”这一名称。20世纪80年代,对强激光在大气中传输的广泛研究为LIBS的远距离应用奠定了基础。1983年,苏联祖耶夫大气光学研究所最早报道了远程LIBS的相关研究^[8],该工作研究了CO₂激光在大气中远距离传输的特性以及发生激光击穿气溶胶的条件。近年来,随着LIBS技术以及光谱仪器的发展,远程LIBS越来越多地被用于爆炸物探测、核工业监测、深空探测、工业冶金、地质探测等领域^[9],检测精度与准确度也在不断提高。

本文系统介绍了远程LIBS系统的基本原理、基本构成以及几种典型的远程LIBS系统光学结构,对比分析了不同结构装置的性能特点和技术瓶颈,总结了提高远程LIBS探测灵敏度和探测距离常用的信号增强方法,远程LIBS技术与拉曼光谱等其他技术结合,拓展信息采集的探测技术。简要总结了远程LIBS在爆炸物探测、核工业、深空探测、冶金工业和地质考古等典型领域的应用等。

1 远程LIBS探测技术

远程激光诱导击穿光谱技术是将高能量激光脉冲经过远距离传输后聚焦在被测目标表面产生等离子体,并通过光学系统在远距离外对等离子体光谱信号进行收集,从而实现目标物质成份的分析。由于远程LIBS技术需要进行远距离的激光传输并将光谱信号耦合进光谱仪器,所以在激光传输和光谱收集等基本结构上,远程LIBS系统与原位LIBS系统存在较大差别。特别是实验室常用的LIBS测量装置中,为避免激光反复烧蚀同一个靶点导致光谱强度降低,通常需要主动控制移动靶材,而在远程LIBS测量过程中,一般受条件限制无法主动控制靶样运动^[10]。

1.1 远程LIBS系统基本结构

远程LIBS系统的光学结构根据激光传输以及光谱收集方式不同主要有开放路径式、光纤式和便携探针式三种。开放路径式LIBS系统通常利用透镜组将激光脉冲经空间传输后直接聚焦于目标样品表面形成等离子体,再经由光谱收集系统收集分析等离子体光谱信息。开放路径远程LIBS系统的优点在于结构简单,可实现完全非接触式测量,能够适应高温、强辐射等极端环境的测量,因此,爆炸物探测、核辐射环境、冶金现场等领域的应用大多采取开放路径结构的LIBS系统^[11]。但这种方法对光学系统设计、光谱探测仪器灵敏度等有较高的要求,且探测距离越远,对激光聚焦系统设计与精确控制、光谱收集等参数要求更高^[11]。目前,公开报道的使用纳秒激光光源的开放路径式远程LIBS最远探测距离在百米量级^[12]。飞秒成丝远程LIBS是开放路径式的另一种形式,可实现公里级样品探测^[13]。飞秒成丝远程LIBS的基本原理是高峰值功率飞秒激光在空气等透明介质中传播时,因克尔效应形成正透镜,并引起激光自聚焦,从而引发介质电离产生等离子体,而等离子体又会使激光发散,这两种机制交替作用时可形成等离子体通道,使激光能量能在通道中传播2~5 km甚至更远距离^[14]。飞秒成丝远程LIBS可极大提高激光的传输距离,并实现超过百米的远程探测。然而,高峰值功率飞秒激光系统成本高昂,对运行环境有极高的要求,且激光系统体积更大,更远距离探测对光谱收集以及光谱仪器灵敏度也有更高的要求,因此,在远程LIBS领域目前应用较少。

开放路径远程LIBS装置根据光路传输路径的不同又可分为傍轴式和共轴式两种结构。傍轴式远程LIBS装置是利用透镜组进行激光远程聚焦,并在与激光传输光路呈极小夹角的方向上进行光谱收集,在探测距离改变时,需要同时调节激光传输光路与光谱收集光路。例如2003年,德国柏林自由大学的

ROHWETTER P等就是利用一套傍轴式飞秒LIBS装置对铜和铝样品进行了检测,探测距离达到了25 m^[13]。共轴式远程LIBS装置的激光传输光路与光谱收集光路处于同一轴线上,并且可实现激光束的连续变焦,易于实现激光靶点与光谱收集系统的耦合。2020年,西班牙马拉加大学的GAONA A等利用共轴式远程LIBS装置对建材表面上残留的各种放射性物质进行了检测,探测距离达到了30 m^[15]。西安电子科技大学分别研制了傍轴式远程LIBS系统^[16]和共轴式远程LIBS系统^[17],图1是这两种远程LIBS系统的光路示意图,利用这两种装置均实现了合金的远程测量。

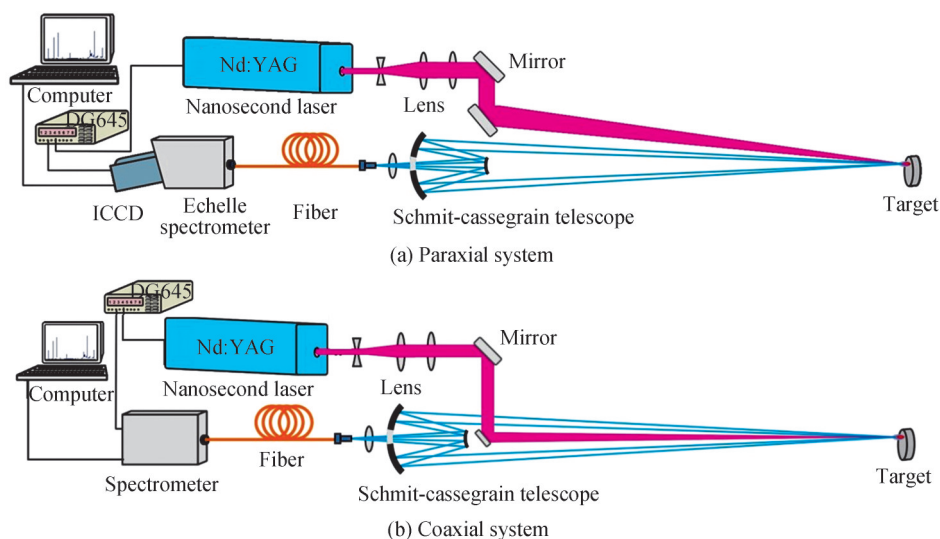


图1 两种不同光路结构的远程LIBS系统

Fig.1 The schematic of remote LIBS system with two different optical path configurations

光纤式远程LIBS基本原理如图2所示,烧蚀材料的激光束和等离子体发射的光谱均由光纤传递。利用光纤传输光路,减少了大气中气溶胶等对激光的散射、衍射和吸收。并且光纤本身具有可弯曲的特性,探测光路更加灵活,在直线光路被阻挡时可以绕开一些障碍物,实现视线外探测。但光纤本身也会对光束质量产生一定的影响,而且同样由于光纤本身低损伤阈值的特性,不能够传输高能量的脉冲激光,限制了激光光的强度。如图3,1999年,英国 Applied Photonics 公司制造,应用于英国亨特斯頓和欣克利的核电站的光纤式LIBS探测系统成功地测定了反应堆管路中的铜含量,每个管路的测量时间通常小于3 min,测量误差约为 $\pm 25\%$ ^[18]。

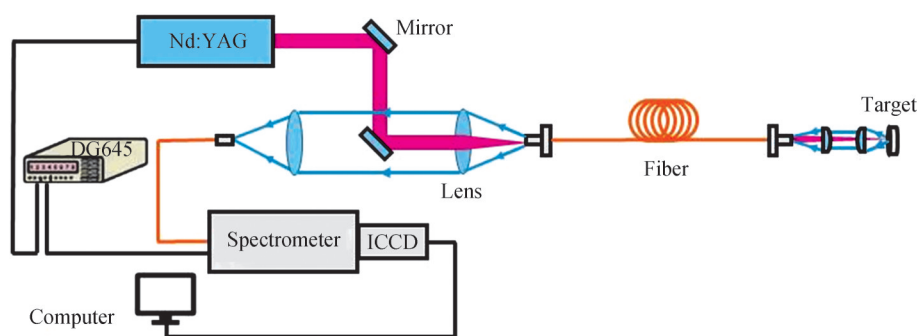


图2 光纤光路式远程LIBS

Fig.2 Remote LIBS with optic fiber

便携探针式LIBS基本原理如图4所示,将激光头放置于待测目标附近,激光束经透镜直接聚焦即可在靶样上产生等离子体,等离子体光谱再由透镜组耦合进光纤,经过光纤远距离传输进入光谱分析仪器进行物质成份测量^[19]。该方法可有效避免激光远距离传输导致的能量损耗与复杂的聚焦系统设计,也可避免光纤式远程LIBS中光纤损伤阈值低的限制,能够在保证产生足够强的等离子体光谱的同时,降低对激光器输

出能量的需求。2015年,瑞典 Acreo 信息通信技术公司针对工业现场环境,研发了一种用于铝合金远程自动检测和回收的便携探针 LIBS 系统^[20]。但由于需要将激光头以及光纤耦合器抵近靶样,因此,便携探针式 LIBS 系统不适合空间结构复杂或强辐射等环境应用。



图3 用于反应堆探测的光纤 LIBS 探头^[18]
Fig.3 Optical fiber LIBS probe for reactor detection^[18]

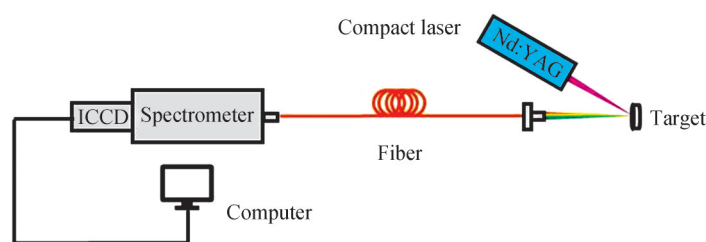


图4 便携探针式远程 LIBS
Fig.4 Compact probe remote LIBS

1.2 远程 LIBS 光源

远程 LIBS 光源需要使用高能量的脉冲激光激发产生等离子体。通常经远距离传输聚焦后,在靶样表面的功率密度应在 10^8 W/cm^2 量级以上。Nd:YAG 激光器具有技术成熟、稳定性好、成本较低等特点,适合在工业环境中操作,是远程 LIBS 工作中最常用的光源,其基频波长为 1 064 nm,通过频率变换即可获得二倍频 532 nm 和三倍频 355 nm 等谐波输出。Nd:YAG 激光器的脉冲宽度一般在 10 ns 左右,且具有较好的光束质量和高的峰值功率。2009 年,美国陆军实验室(The U.S. Army Research Laboratory, ARL)的远程 LIBS 装置使用两台脉冲能量为 850 mJ 的 Nd:YAG 激光器进行远程爆炸物探测,探测距离可达 100 m^[21]。2010 年,美国蒙克霍利约克学院的 DYAR M 等使用脉宽为 10 ns,脉冲能量为 17 mJ 的微型 Nd:YAG 激光器,模拟火星大气环境,在 7 m 的距离下测量了 12 种地质样品中的硫元素^[22]。2010 年,英国 Applied Spectra 公司使用脉宽为 5 ns,脉冲能量为 90 mJ 的 Nd:YAG 激光器,搭建了探测距离达 50 m 的 LIBS 装置对爆炸物与非爆炸物进行了鉴别,准确率达到 97%^[23]。2015 年,印度安那大学的 KUMAR V S 等使用脉宽为 6 ns,脉冲能量为 45 mJ 的 Nd:YAG 激光器,测量了 40 m 距离外玻璃钢基板表面上的污染物^[24]。

1.1 节所述的飞秒成丝远程 LIBS 系统通常需要采用峰值功率达 TW 量级的飞秒激光器实现更远距离的物质成份探测。2003 年,柏林自由大学的 ROHWETTER P 等使用波长为 795 nm,脉冲宽度为 75 fs,峰值功率为 8.8 TW 的飞秒脉冲,探测距离为 25 m^[13]。2004 年,柏林自由大学的 STELMASZCZYK K 等使用峰值功率为 3 TW、脉宽为 80 fs 的激光器实现了 90 m 的远程 LIBS 测量,并预期该系统的探测范围可扩展至公里量级^[25]。2013 年,巴黎综合理工学院的 DURAND M 等使用 5 TW,40 fs 的激光器通过飞秒激光成丝获得了 500 m 外 SiO_2 和 CaF_2 的光谱^[26]。

1.3 远程 LIBS 光谱收集系统

远距离外对微弱的等离子体发射光谱采集的光学系统是远程 LIBS 系统中的重要组成部分。在开放路径式远程 LIBS 系统中,等离子体光谱收集方式主要分为透镜耦合与大口径望远镜接收式。2002年,德国慕尼黑工业大学的 PANNE U 等研制了一套用于工业在线分析的远程 LIBS 系统,使用了双透镜系统耦合光纤在 15 m 处收集等离子体光谱^[27],实验中对熔融样品中四种元素的谱线强度进行了实时监控。2019年,印度海得拉巴大学的 JUNJURIDE R 等搭建了一种开放路径式远程 LIBS 系统,使用单个透镜与配置电荷耦合器件(Charge-coupled Device, CCD)的光谱仪收集了 6.5 m 处的爆炸物光谱^[28]。我们研究团队早期开展 5 m 远程 LIBS 测量时也采用 2 英寸的透镜组进行等离子体光谱收集(如图 5 所示),该装置可以实现 LIBS 信号测量,但是对于多通道光纤光谱仪,受强色差影响,在不同优化条件下,各个通道光谱信号差别很大。



图 5 5 m 处远程 LIBS 实验装置图

Fig.5 Remote LIBS experimental device at 5 m

采用反射式望远镜系统能够消除望远镜系统引入的色差^[11],其中卡塞格林式望远镜与牛顿式望远镜是较为常用的收光装置。由于远程 LIBS 测量中收集到的等离子体发射光谱强度随探测距离的平方减小,因此,增大望远镜收光口径是提高 LIBS 远程探测力的有效手段。ARL 的 LUCIA D 等在开放路径式远程 LIBS 装置中使用了施密特-卡塞格林望远镜系统收集等离子体光谱。2005年,他们研制的第一代远程 LIBS 装置中使用了 200 mm 口径的施密特-卡塞格林望远镜系统,实现了 20 m 远处对金属以及爆炸物残留的光谱测量^[29];2008年,他们针对弱等离子体光谱测量的需要对该装置进行了改进,使用了 350 mm 口径的施密特-卡塞格林望远镜系统,对 30 m 与 50 m 处的多种爆炸物残留进行了测量,并结合化学计量学算法实现了远距离外残留爆炸物种类的分类,分类正确率最高达 80%^[30]。2009年,西班牙马拉加大学的 LASERNA J J 等在 120 m 处对铝板进行了测量,使用 400 mm 口径的卡塞格林式望远镜系统收集单发脉冲的光谱,得到 1 000 幅光谱的相对标准差为 23.8%^[31]。2015年,印度安那大学 KUMAR V S 等使用牛顿式反射望远镜收集 40 m 远处玻璃钢样品的 LIBS 光谱,实现了对玻璃钢样品中钠元素的定量分析^[24]。

远程 LIBS 光谱分析部分可采用配备光电倍增管(Photomultiplier Tube, PMT)的单色仪、光纤光谱仪或配有增强型电荷耦合器件(Intensified Charge-coupled Device, ICCD)探测器的中阶梯光谱仪。在远程 LIBS 发展早期,受限于光谱仪的发展,大多采用以 PMT 为探测器的单色仪进行光栅扫描采集光谱,测量效率非常低。近年来,配有光纤光谱仪以及配有 ICCD 探测器的中阶梯光谱仪迅速发展,在 LIBS 中得到了广泛应用。光纤光谱仪具有较高的信号背景比,但是在宽波段上其分辨率较低,需要采用多个通道的光纤光谱仪组合才可以在宽光谱范围内获得较高的光谱分辨率。ICCD 中阶梯光谱仪采用二维空间光谱解析,兼顾了高分辨率与宽光谱的优点^[11],同时 ICCD 探测器也使得其具有非常高的灵敏度。表 1 中列出了国际上部分典型远程 LIBS 系统的相关参数。

表1 典型远程 LIBS 测量工作
Table 1 Typical remote LIBS work

Laser parameters	Spectra collection system	Spectrometer	Target samples	Measurement distance	References
1 064 nm, 430 mJ	Lens coupled optical fiber	Echelle spectrometer with an ICCD camera	Mineral melt	15 m	[27]
—	Lens coupled optical fiber	Echelle spectrometer with an ICCD camera	Dissolver baskets in nuclear reactor	3 m	[32]
1 064 nm, 100 mJ	Lens coupled optical fiber	Fiber-optic spectrometer with an CCD camera	Explosives	6.5 m	[28]
1 064 nm, 230 mJ	Achromatic refractor telescope (60 mm aperture)	Czerny-Turner spectrometer with an ICCD camera	Stainless steel	45 m	[33]
1 064 nm, 45 mJ	Newtonian telescope (170 mm aperture)	Fiber-optic spectrometer	Glass fiber reinforced polymer	40 m	[24]
Dual-pulse 1 064 nm, 335 mJ	Cassegrain telescope (350 mm aperture)	Fiber-optic spectrometer with an CCD camera	Explosives residue	50 m	[21, 30]
Dual-pulse 1 064 nm, 750 mJ	Cassegrain telescope (400 mm aperture)	Fiber-optic spectrometer with an CCD camera	Aluminum targets	120 m	[31]

1.4 远程 LIBS 信号增强技术

远程 LIBS 技术中,随着探测距离的增加,不仅激光脉冲的能量会有一定的衰减,且远距离下的激光聚焦斑越来越大,激光功率密度急剧下降,从而影响产生的等离子体密度、温度等。同时,等离子体光谱的收集立体角会随着探测距离的平方降低,这些因素都限制了远程 LIBS 的探测距离。为了使远程 LIBS 系统实现更高灵敏度和更高精度的探测,需要对激光激发出的等离子体光谱信号进行增强。目前,远程 LIBS 系统中常用的信号增强方法有双脉冲 LIBS 技术(Dual-pulse Laser-induced Breakdown Spectroscopy, DP-LIBS)、LIBS 与激光诱导荧光结合的 LIBS-LIF 技术。

双脉冲 LIBS 技术通常使用两台激光器来激发等离子体,与单脉冲 LIBS(Single Pulse Laser-induced Breakdown Spectroscopy, SP-LIBS)技术相比,能够得到更强的等离子体光谱,光谱信号也更加稳定,所以近年来受到越来越多研究团队的关注^[34-37]。DP-LIBS 根据两束激光脉冲几何结构关系不同主要有共线双脉冲、交叉双脉冲、正交再加热双脉冲以及正交预烧蚀双脉冲等四种结构^[38]。其中,共线结构将两束激光脉冲合束后经透镜聚焦,先后作用在样品表面,由于其结构相对简单,是在远程测量系统中最常用的 DP-LIBS 形式。2007 年,ARL 开发出一套双脉冲纳秒激光远程 LIBS 系统(如图 6 所示),在 20 m 外进行了爆炸物、生物材料和化学战模拟物的检测^[39]。2009 年,他们又将该系统用于探测室外环境下有机基体上的环三亚甲基三硝胺(Cyclotrimethylenetrinitramine, RDX),探测距离达到 25 m^[40]。同年,西班牙马拉加大学使用双脉冲激光远程 LIBS 系统在 30 m 远处对二硝基甲苯(Dinitrotoluene, DNT)、三硝基甲苯(Trinitrotoluene, TNT)等爆炸物进行了检测^[41],2013 年,马拉加大学又利用该双脉冲 LIBS 系统对建筑表面的砂岩物质进行了远程探测,探测距离达到 35 m^[42]。近期,西安电子科技大学利用图 1(b)的共轴式双脉冲开放路径式远程 LIBS 系统配合低成本的光纤光谱仪,在 5~20 m 处对合金材料进行了远程 LIBS 测量,利用 DP-LIBS 系统得到的光谱信号比 SP-LIBS 系统增强了 3~10 倍(如图 7 所示)。

LIBS-LIF 技术是可以大幅提高单元素测量灵敏的有效方法,其基本原理如图 8 所示,一束固定波长的高能量激光作为等离子体产生的激发光源,另一束波长可调谐的激光作为第二束激发光束。当可调谐激光的单光子能量与目标粒子上下能级差相等时,处于下能级的原子通过吸收激光能量跃迁至上能级,通过测

量上能级的原子再向下跃迁时发射的荧光信号可实现对特定元素的测量。由于采用了共振激发的方式,因此,可实现对等离子体中特定粒子谱线的大幅增强,从而提高特性元素的测量灵敏度。2018年,美国西北太平洋国家实验室利用LIBS-LIF在10 m远处对Al元素光谱进行共振激发,得到了最大32倍的光谱信号增强效果^[43]。



图6 美国陆军实验室与 Applied Photonics 公司合作开发的双脉冲 LIBS 系统^[39]
Fig.6 DP-LIBS system developed by ARL and Applied Photonics, Ltd.^[39]

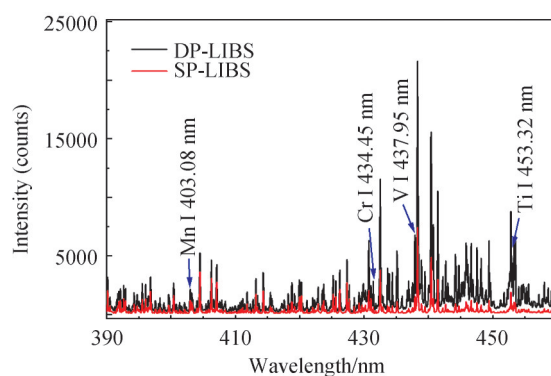


图7 5 m处单脉冲与双脉冲激光产生的光谱强度对比
Fig.7 Comparison of spectra produced by single and double laser pulse at 5 m

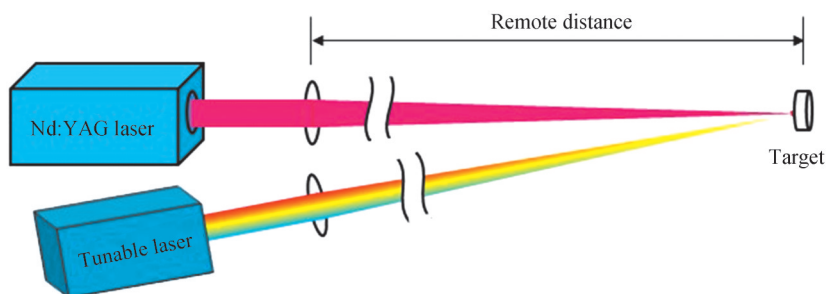


图8 LIBS-LIF原理图
Fig.8 Schematic diagram of LIBS-LIF

1.5 远程 LIBS 结合拉曼光谱技术

拉曼光谱是研究分子结构常用的一种光谱方法,而 LIBS 技术主要用于探测物质的元素组成,将拉曼光谱与 LIBS 技术相结合,可以得到更加全面的物质成份信息^[44]。拉曼光谱相较于 LIBS,所需的激光能量非常低(通常相差 2~3 个数量级),且拉曼散射光信号非常弱,因此,通常需要使用连续激光器进行照射和光谱仪长时间曝光积分探测。常用的拉曼光谱激发光源有 532 nm 的 Nd:YAG 连续激光器^[45]、514.5 nm 及 488 nm 的氩离子激光器^[46]、786 nm 二极管激光器^[47]和 632.8 nm 氦氖激光器^[48]等。如 1.2 节所述,LIBS 测量通常需要使用高峰值功率的脉冲激光器作为激发光源。因此,为简化系统,在远程 LIBS-拉曼联合测量装置中,正在探索使用同一台脉冲激光作为拉曼和 LIBS 光谱的激发光源^[49]。通常使用 532 nm 或 355 nm 脉冲激光对样品进行激发,并对通过连续变焦或增加中性滤光片来调整耦合到样品表面的能量,实现远程 LIBS 与拉曼的瞬时切换测量^[50]。2010 年,西班牙马拉加大学的 MOROS J 等使用 532 nm 的 Nd:YAG 激光器搭建了一台用于爆炸物远程探测的 LIBS-拉曼联合系统,该装置可以实现距离 20 m 的 8 种爆炸物同步 LIBS-拉曼光谱采集^[51]。2012 年,美国夏威夷大学的 MISRA A K 等使用 532 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光器搭建了一套拉曼光谱测量系统,探测距离可达 120 m^[52]。2018 年,夏威夷大学又提出一种使用遥控车搭载透镜系统的远程 LIBS-拉曼测量方法,利用遥控车上搭载的透镜系统将脉冲激光聚焦在靶材表面,实现了在 246 m 外对目标的 LIBS-拉曼联合光谱探测^[53]。2020 年,美国发射升空的“毅力号”火星车上搭载的新一代化学分析相机“Supercam”就集成了 LIBS 和时间分辨拉曼光谱,可探测火星车 7 m 范围内的矿物中元素和分子成份信息^[54]。

2 远程 LIBS 技术的应用

远程 LIBS 作为一种高灵敏、非接触、实时快速的纯光学元素分析方法,拥有其他元素分析技术所不具备的特点,并且随着激光技术的进步以及光谱探测设备性能的不不断提升,远程 LIBS 的探测距离和检测精度也在逐步提高。该技术已经被用于爆炸物探测、核材料分析、深空探测、工业冶金、地质考古等领域,并取得了诸多进展。

2.1 爆炸物探测

爆炸物检测是应对恐怖主义与极端暴力行为威胁的重要内容之一。ARL 研究表明爆炸物在转移过程中会粘附于环境表面留下痕量爆炸物,对痕量爆炸物的检测是间接发现爆炸装置的一种途径^[55]。因此,发展可在安全距离外进行痕量爆炸物快速检测的方法十分必要。早在 2003 年,ARL 在实验室验证了利用 LIBS 技术探测痕量爆炸物的可行性^[56]。2005 年,西班牙马拉加大学的 MORENO C L 等开发了一台开放路径式远程 LIBS 系统,通过对 C₂ 的 Swan 谱带以及氢、氧和氮的发射强度比的分析,确定了待测物中的高能基团成份,从而在 45 m 处实现了对有机爆炸物、有机非爆炸物和无机样品的准确鉴别^[57];2013 年,他们使用该系统测量了 31 m 处铝基底上多种痕量爆炸物的光谱,检测到的最低浓度达到 10 μg/cm²^[58]。2019 年,意大利国家新技术局利用一台远程 LIBS 装置对 30 m 处有机基底上的痕量爆炸物进行了测量,实现了爆炸物的准确鉴别^[59]。

2.2 核材料与核环境检测

核工业的发展为人类社会提供了优良而稳定的能量来源,然而在核燃料的生产、运输、使用以及乏燃料的处理、循环利用等过程中,须对储藏容器、外部环境以及内部燃料进行实时监测。为避免强放射性环境对人员及设备的损伤,最理想的监测方式是远距离非接触式测量。随着对镧系、锕系元素光谱分析研究的不断深入,LIBS 在核工业中的研究与应用得到了快速发展。2001 年,英国 Applied Photonics 公司研制了一台探测距离 20 m 的远程 LIBS 仪器(如图 9 所示),激光束穿过铅玻璃屏蔽窗作用在反应堆内部的材料表面形成等离子体,通过测量其中锆和钨含量的变化来诊断反应堆内管道的脆性变化,以确保反应堆的安全稳定运行^[32]。2009 年,美国阿尔弗尼亚大学的 CHINNI R C 等利用远程 LIBS 装置对泥土中的铀进行了分析,在 30 m 处对铀元素的检出限为 0.5%^[60]。

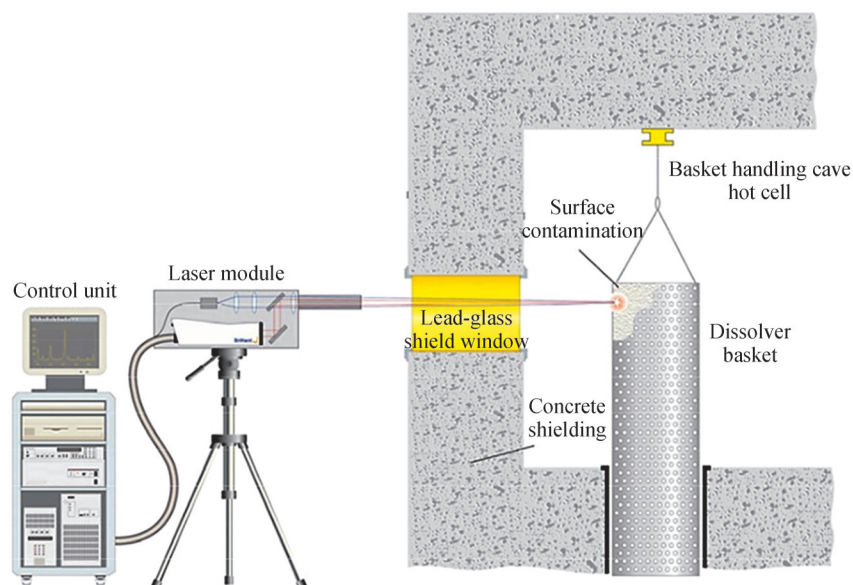


图9 英国 Applied Photonics 公司研制的用于核反应堆内部监测的远程 LIBS 装置^[32]
Fig.9 A remote LIBS device developed by Applied Photonics Ltd. for nuclear reactor^[32]

2.3 深空探测

远程 LIBS 技术无需任何样本处理的特点非常适用于地外天体表面地质成份的实时元素检测。为研究地外天体表面的物质成份,美国等在地面实验室开展了大量的模拟实验验证。2000年,美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的 KNIGHT A K 等在实验室模拟了火星大气低压环境下 LIBS 装置的等离子体信号反馈,实验研究了等离子体温度和电子密度随压力的变化,并确定了所选元素的检出限^[61]。2004年,该实验室使用 LIBS 在 6.5 m 外分析了水冰和冰尘混合物的光谱特征,元素检测限以及表面清理以探测岩石内部沉积物的能力,为验证在火星极地是否存在水提供了新的技术支持^[62]。在这些工作基础上,2011年,美国 NASA 发射升空的“好奇号”火星探测车上搭载的“Chemcam”装置就是一台用于分析岩石样本元素远程 LIBS 仪器。“Chemcam”装置中搭载了三台不同波段的光谱仪用以对等离子体光谱进行测量,其探测距离可达 7 m^[9,63]。

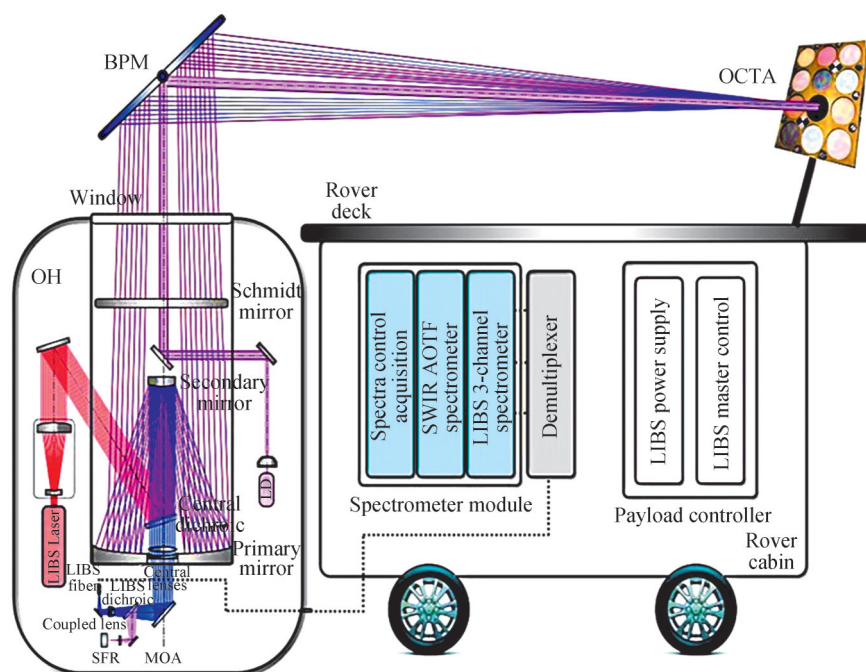


图10 “MarSCoDe”的光学结构^[65]
Fig.10 Optical structure of MarSCoDe^[65]

2020年发射升空的美国“毅力号”火星车上也搭载了集成有LIBS-拉曼联用的新一代光化学分析仪器“Supercam”^[64]。2021年5月,我国首次发射升空的火星探测器“天问一号”探测器上所搭载的“祝融号”火星车成功在乌托邦平原着陆并进入运行。该火星探车上就有一台名为“MarSCoDe”的LIBS测量装置用于分析火星上的矿物和岩石成份。“MarSCoDe”的光学结构如图10所示,其中激光器为一台波长为1064 nm,脉冲能量可达21 mJ,重复频率为1~3 Hz的纳秒激光器,采用三通道 Czerny-Turner 光谱仪对LIBS信号进行检测,可在2~5 m的距离对岩石样本进行分析^[65]。

2.4 工业冶金

远程LIBS以其纯光学测量的特性,可应对诸如冶金过程中存在的高温、灰尘以及震动等恶劣环境下的物质分析需求。远程LIBS在工业冶金中的应用研究最早见于1987年美国洛斯阿拉莫斯国家实验室CREMERS D A的报道,他们在2.4 m的距离实现了对液态钢中微量元素的在线监测^[66]。2004年,西班牙马拉加大学PALANCO S等开发的开放式远程LIBS系统在工厂内实现了对7.4 m外液态钢中Cr和Ni元素的在线监测,检测限分别为1 190 ppm和540 ppm,相对标准偏差小于2.05%和1.83%^[67]。2007年,西班牙马拉加大学MORENO C L等对10 m远处的移动样品进行半定量分析,并根据Ni、Mo和Ti三种元素的含量对五种不同等级的不锈钢样品进行了分类^[68]。2016年,中国科学院沈阳自动化研究所的孙兰香团队设计了一套双脉冲激光增强的远程LIBS装置,对2.1 m和3.1 m远处的样品进行非接触式测量,大部分元素的检出限小于500 ppm,为将远程LIBS系统应用于熔融钢液组分的在线监测奠定了基础^[69]。西安电子科技大学于2018年报道了一套基于傍轴结构和ICCD中阶梯光谱仪的远程LIBS系统,并将其用于铝合金中Pb、Fe、Ni等微量元素的远程定量分析工作,在20 m外对部分元素检出限低于50 ppm^[16]。

2.5 地质与考古学

目前对文物的检测分析通常需要对样品进行取样并带回实验室进行测量,该方式对文物或遗迹的损伤较大。纯光学探测方法由于具有无需采样和非破坏性的特点成为一种有效的文物鉴定手段。2005年,瑞典隆德理工学院的GRONLUND R等就利用远程LIBS系统对意大利的一尊人体雕塑进行了表面成份的原位分析,探测距离达到了60 m^[70]。此外,LIBS多元素实时检测的特性也为地质和环境监测提供了新的原位探测分析方法。2004年MORENO C L等对高度受工业活动影响的沿海地区样本进行了远程LIBS分析,确定了样品中水分、盐度、表面不均匀性等特性,并对土壤、岩石和植被等样品表面的Fe和Cr作为污染物分布进行了定量分析和讨论,在12 m的距离处,两种元素的检出限都达到了0.2%左右^[1]。2005年,美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的WIENS R C等对一些矿物样品进行了远程LIBS和拉曼光谱联合测量,探测距离达到了8.3 m^[29]。

3 总结与展望

经过三十多年的发展,远程LIBS技术在系统结构、技术参数和应用领域等方面都已取得显著的进展,诞生了开放路径式、光纤式、便携探针式等多种远程LIBS结构,其探测距离也由几米拓展至百米,并已被用于火星表面岩石矿物、核工业材料、冶金原材料等物质成份的定量分析以及爆炸物、合金、文物等物质种类的定性识别上。然而,远距离测量时,激光传输与控制 and 弱光谱探测仍是制约远程LIBS技术进一步发展和应用的重要因素。对于大多数的现场应用,考虑环境适应性以及系统成本等因素,稳定廉价的纳秒激光与光纤光谱仪结合是最常采用的LIBS系统。而在百米级远程LIBS的测量中,考虑到激光能量的传输损耗,以及收集光谱信号的衰减,需要采用ICCD或者是配置PMT的单体仪等进行高灵敏的光谱测量。对于更远距离的光谱测量,则需要利用TW级飞秒激光成丝技术进行激光的远距离传输。

尽管目前远程LIBS技术面临检测灵敏度和重复性较差等问题,但其可远程非接触式测量、实时测量、多元素同时分析以及无需样品制备的特点仍将使其在极端环境下的应用得到进一步拓展。激光技术与光谱技术研究的不断发展也将为远程LIBS技术的发展提供支撑。例如将大气窗口的高能量中红外波段激光应用远程LIBS系统,可降低激光远距离传输损耗,对提高有机物探测灵敏度等具有十分重要的意义^[71]。近几年新发展的电子增益型像增强CCD等也可以进一步提高LIBS探测距离和灵敏度。在实际应用中,需要根据探测目标的特点及测量要求,有针对性地研制专用远程LIBS系统。

参考文献

- [1] LOPEZ-MORENO C, PALANCO S, LASERNA J J. Remote laser-induced plasma spectrometry for elemental analysis of samples of environmental interest[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(11): 1479-1484.
- [2] LEI W, MOTTO-ROS V, BOUERI M, et al. Time-resolved characterization of laser-induced plasma from fresh potatoes [J]. *Spectrochimica Acta Part B. Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(9): 891-898.
- [3] QIAO S, DING Y, TIAN D, et al. A review of laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of geological materials [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2015, 50(1): 1-26.
- [4] KOYAMA S I, SUZUKI T, OZAWA M, et al. Advanced-ORIENT cycle project: summary of phase I fundamental studies[J]. *Procedia Chemistry*, 2012, 7(1): 222-230.
- [5] CUI M C, DEFUCHI Y, WANG Z Z, et al. Remote open-path laser-induced breakdown spectroscopy for the analysis of manganese in steel samples at high temperature[J]. *Plasma Science and Technology*, 2018, 21(3): 034007.
- [6] GEERTSEN C, MAUCHIEN P. Optical spectrometry coupled with laser ablation for analytical applications on solids[M]. *Application of Particle and Laser Beams in Materials Technology*. Dordrecht: Springer Netherlands, 1995: 237-258.
- [7] RADZIEMSKI L J, CREMERS D A, LOREE T R. Detection of beryllium by laser-induced-breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 1983, 38(1-2): 349-355.
- [8] AKHTYRCHENKO I V, BELIAEV E B, VYSOTSKII I P, et al. Nonlinear energy attenuation of pulsed CO₂ laser radiation in the atmospheric surface layer[J]. *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii*, 1983.
- [9] VANIMAN D, DYAR M, WIENS R C, et al. Ceramic chemcam calibration targets on mars science laboratory[J]. *Space Science Reviews*, 2012, 170(1-4): 257-258.
- [10] LUO Xianfeng. Study on elemental imaging technology of biological tissues by excimer laser induced breakdown spectroscopy[D]. Hefei: Hefei University of Technology.
罗贤锋. 准分子激光诱导击穿光谱生物组织元素成像技术研究[D]. 合肥:合肥工业大学.
- [11] CREMERS D A, RADZIEMSKI L J. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy [M]. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*, 2006.
- [12] SALLE B, MAUCHIEN P, MAURICE S. Laser-induced breakdown spectroscopy in open-path configuration for the analysis of distant objects[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(8): 739-768.
- [13] ROHWETTER P, YU J, MEJCAN G, et al. Remote LIBS with ultrashort pulses: characteristics in picosecond and femtosecond regimes[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(4): 437-444.
- [14] RODRIGUEZ M, BOURAYOU R, MEJEAN G, et al. Kilometer-range nonlinear propagation of femtosecond laser pulses[J]. *Physical Review E*, 2004, 69(3): 036607.
- [15] GAONA I, SERRANO J, MOROS J, et al. Evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy analysis potential for addressing radiological threats from a distance [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 96(6): 12-20.
- [16] ZHANG Dacheng, FENG Zhongqi, LI Xiaogang, et al. Quantitative analysis of aluminium alloy with remote laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(8): 0847010.
张大成, 冯中琦, 李小刚, 等. 远程激光诱导击穿光谱定量分析铝合金中的微量元素[J]. *光子学报*, 2018, 47(8): 0847010.
- [17] LIU Xuyang, ZHANG Dacheng, FENG Zhongqi, et al. The application of remote laser-induced breakdown spectroscopy technology on the discrimination of aviation alloy [J/OL]. [2021-09-26]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?dbcode=CAPJ&dbname=CAPJDAY&filename=GZXB20210924000&uniplatform=NZKPT&.v=70vyB8WVlwZp7ZL3s8MBDD3g2uLB4uVNRib4VxjmROno1pGIU1SpX7ydtAHOObh>.
刘旭阳, 张大成, 冯中琦, 等. 远程激光诱导击穿光谱技术在航空合金鉴别中的应用[J]. [J/OL]. [2021-09-26]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/detail.aspx?dbcode=CAPJ&dbname=CAPJDAY&filename=GZXB202100&uniplatform=NZKPT&.v=70vyB8WVlwZp7ZL3s8MBDD3g2uLB4uVNRib4VxjmROno1pGIU1SpX7ydtAHOObh>.
- [18] WHITEHOUSE A I, YOUNG J, BOTHEROYD I M, et al. Remote material analysis of nuclear power station steam generator tubes by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(6): 821-830.
- [19] ZHANG Tingting, WAN Xiong, SHU Rong, et al. The progress in remote laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015(7): 249-253.
章婷婷, 万雄, 舒嵘, 等. 远程激光诱导击穿光谱技术进展[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015(7): 249-253.
- [20] NOHARET B, STERNER C, IREBO T, et al. A compact LIBS system for industrial applications[C]. *SPIE* 2015, 9369:936904.
- [21] DELUCIA J, FRANK C, GOTTFRIED J, et al. Current status of standoff LIBS security applications at the united states army research laboratory[J]. *Spectroscopy*, 2009, 24(6): 32-39.
- [22] DYAR M, TUCKER J M, HUMPHRIES S, et al. Strategies for Mars remote laser-induced breakdown spectroscopy analysis of sulfur in geological samples[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011, 66(1): 39-56.
- [23] BOLSHAKOV A A, YOO J H, LIU C, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy in industrial and security applications[J]. *Applied Optics*, 2010, 49(13): 132-142.

- [24] KUMAR V S, VASA N J, SARATHI R. Remote surface pollutant measurement by adopting a variable stand-off distance based laser induced spectroscopy technique[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2015, 48(43):435504.
- [25] STELMASZCZYK K, ROHWETTER P, MEJEAN G, et al. Long-distance remote laser-induced breakdown spectroscopy using filamentation in air[J]. *Applied Physics Letters*, 2004, 85(18): 3977-3979.
- [26] DURAND M, HOUARD A, PRADE B, et al. Kilometer range filamentation[J]. *Optics Express*, 2013, 21(22): 26836-26845.
- [27] PANNE U, NEUHAUSER R E, HAISCH C, et al. Remote analysis of a mineral melt by laser-induced plasma spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2002, 56(3): 375-380.
- [28] JUNJURI R, GUMMADI A P, GUNDAWAR M K, et al. Standoff detection of explosives using laser induced breakdown spectroscopy combined with multivariate analysis [J]. *Optik-International Journal for Light and Electron Optics*, 2020, 204: 163946.
- [29] WIENS R C, SHARMA S K, THOMPSON J, et al. Joint analyses by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and Raman spectroscopy at stand-off distances [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2005, 61(10): 2324-2334.
- [30] FRANK C, LUCIA D, JENNIFER L, et al. Multivariate analysis of standoff laser-induced breakdown spectroscopy spectra for classification of explosive-containing residues[J]. *Applied Optics*, 2008, 47(32): 112-121.
- [31] LASERNA J J, REYES R F, GONZALEZ R, et al. Study on the effect of beam propagation through atmospheric turbulence on standoff nanosecond laser induced breakdown spectroscopy measurements [J]. *Optics Express*, 2009, 17(12): 10265-10276.
- [32] WHITEHOUSE A I. Laser-induced breakdown spectroscopy and its application to the remote characterisation of hazardous materials[J]. *Spectroscopy Europe*, 2006, 18(2): 14-21.
- [33] PALANCO S, BAENA J M, LASERNA J. Open-path laser-induced plasma spectrometry for remote analytical measurements on solid surfaces[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(3): 591-599.
- [34] STRATIS D N, ELAND K L, ANGEL S M. Dual-pulse LIBS using a pre-ablation spark for enhanced ablation and emission[J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, 54(9): 1270-1274.
- [35] NYGA R, NEU W. Double-pulse technique for optical emission spectroscopy of ablation plasmas of samples in liquids[J]. *Optics Letters*, 1993, 18(9): 747-749.
- [36] CASSAVOLA A, GIACOMO A D, AGLIO M D, et al. Experimental investigation and modelling of double pulse laser induced plasma spectroscopy under water[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(7): 975-985.
- [37] GIACOMO A D, AGLIO M D, COLAO F, et al. Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater: basic aspects and analytical approach[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(9): 1431-1438.
- [38] RASHID B, AHMED R, ALI R, et al. A comparative study of single and double pulse of laser induced breakdown spectroscopy of silver[J]. *Physics of Plasmas*, 2011, 18(7): 073301.
- [39] GOTTFRIED J L, DELUCUA J F, MUNSON C A, et al. Double-pulse standoff laser-induced breakdown spectroscopy for versatile hazardous materials detection[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(12):1405-1411.
- [40] GOTTFRIED J L, DELUCUA J F, MUNSON C A. Discrimination of explosive residues on organic and inorganic substrates using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(3): 288-296.
- [41] GONZALEZ R, LUCENA P, TOBARIA L M, et al. Standoff LIBS detection of explosive residues behind a barrier[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(8): 1123-1126.
- [42] GAONA I, LUCENA P, MOROS J, et al. Evaluating the use of standoff LIBS in architectural heritage: surveying the Cathedral of Málaga[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, 28(6): 810-820.
- [43] HARILAL S S, BRUMFIELD B E, PHILLIPS M. C. Standoff analysis of laser-produced plasmas using laser-induced fluorescence[J]. *Optics Letters*, 2018, 43(5): 1055.
- [44] LIN Q Y, NIU G H, WANG Q H, et al. Combined laser-induced breakdown with raman spectroscopy: historical technology development and recent applications[J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2013, 48(6): 487-508.
- [45] XU Erming, YUAN Chao, WANG Junping, et al. In-situ Raman spectroscopic study on the crystallization of amorphous silicon thin films with a 532nm continuous-wave laser[J]. *The Journal of Light Scattering*, 2008, 20(3): 258-264.
徐二明, 袁超, 王俊平, 等. 532nm 连续激光晶化非晶硅薄膜的原位拉曼光谱研究[J]. *光散射学报*, 2008, 20(3): 258-264.
- [46] MARQUARDT B J, STRATIS D N, CREMERS D A, et al. Novel probe for laser-induced breakdown spectroscopy and Raman measurements using an imaging optical fiber[J]. *Applied Spectroscopy*, 1998, 52(9): 1148-1153.
- [47] WESTLAKE P, SIOZOS P, PHILIPPIDIS A, et al. Studying pigments on painted plaster in Minoan, Roman and Early Byzantine Crete. A multi-analytical technique approach[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2012, 402(4): 1413-1432.
- [48] HOEHSE M, MORY D, FLOREK S, et al. A combined laser-induced breakdown and Raman spectroscopy Echelle system for elemental and molecular microanalysis[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(11-

- 12): 1219-1227.
- [49] MOROS J, LORENZO J A, LASERNA J J. Standoff detection of explosives: critical comparison for ensuing options on Raman spectroscopy-LIBS sensor fusion[J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 400(10): 3353-3365.
- [50] MARTIN M Z, WULLSCHLEGER S D, GARTEN C. T, et al. Elemental analysis of environmental and biological samples using laser-induced breakdown spectroscopy and pulsed Raman spectroscopy[J]. *Journal of Dispersion Science and Technology*, 2005, 25(5): 687-694.
- [51] MOROS J, LORENZO J A, LUCENA P, et al. Simultaneous Raman spectroscopy-laser-induced breakdown spectroscopy for instant standoff analysis of explosives using a mobile integrated sensor platform[J]. *Analytical Chemistry*, 2010, 82(4): 1389-1400.
- [52] MISRA A K, SHARMA S K, ACOSTA T E, et al. Single-pulse standoff raman detection of chemicals from 120 m distance during daytime[J]. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66(11): 1279-1285.
- [53] MISRA A K, ACOSTA-MAEDA T E, PORTER J N, et al. A two-component approach for long range remote Raman and laser-induced breakdown (LIBS) spectroscopy using low laser pulse energy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2019, 73(3): 320-328.
- [54] MANRIQUE J A, REYES G L, COUSIN A, et al. SuperCam calibration targets: design and development[J]. *Space Science Reviews*, 2020, 216(8): 138.
- [55] PHARES D J, HOLT J K, SMEDLEY G T, et al. Method for characterization of adhesion properties of trace explosives in fingerprints and fingerprint simulations[J]. *Journal of Forensic Sciences*, 2000, 45(4): 774-784.
- [56] FRANK C, DELUCUA J, RUSSELL S, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of energetic materials [J]. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6148-6152.
- [57] MORENO C L, PALANCO S, LASERNA J, et al. Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residues on solid surfaces [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21(1): 55-60.
- [58] LUCENA P, GAONA I, MOROS J, et al. Location and detection of explosive-contaminated human fingerprints on distant targets using standoff laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2013, 85(1): 71-77.
- [59] LAZIC V, PALUCCI A, DOMINICIS L, et al. Integrated laser sensor (ILS) for remote surface analysis: application for detecting explosives in fingerprints[J]. *Sensors*, 2019, 19(19): 4269.
- [60] CHINNI R C, CREMERS D A, RADZIEMSKI L J, et al. Detection of uranium using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, 63(11): 1238-1250.
- [61] KNIGHT A K, SCHERBARTH N L, CREMERS D A, et al. Characterization of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for application to space exploration[J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, 54(3): 331-340.
- [62] ARP Z A, CREMERS D A, WIENS R C, et al. Analysis of water ice and water ice/soil mixtures using laser-induced breakdown spectroscopy: application to Mars polar exploration[J]. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58(8): 897-909.
- [63] MAURICE S, WIENS R C, SACCOCCIO M, et al. The ChemCam instrument suite on the mars science laboratory (MSL) rover: science objectives and mast unit description[J]. *Space Science Reviews*, 2012, 170(1-4): 95-166.
- [64] CLEDD S M, WIENS R C, MAURICE S, et al. Remote geochemical and mineralogical analysis with SuperCam for the Mars 2020 rover[C]. 46th Lunar and Planetary Science Conference, 2015: 2781.
- [65] WAN X, YUAN R J, WANG H P, et al. Elastic particle swarm optimization for MarSCoDe spectral calibration on Tianwen-1 Mars Rover[J]. *Analytical Chemistry*, 2021, 93(22): 7970-7977.
- [66] CREMERS D A. The analysis of metals at a distance using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 1987, 41(4): 572-579.
- [67] 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.
- [68] MORENO C L, PALANCO S, LASERNA J J. Stand-off analysis of moving targets using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22(1): 84-87.
- [69] XIN Yong, SUN Lanxiang, YANG Zhijia, et al. In-situ analysis of solid steel samples with remote double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy system[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(7): 2255-2259.
辛勇, 孙兰香, 杨志家, 等. 基于一种远程双脉冲激光诱导击穿光谱系统原位分析钢样成分[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(7): 2255-2259.
- [70] GRONLUND R, LUNDQVIST M, SVANBERG S. Remote imaging laser-induced breakdown spectroscopy and remote cultural heritage ablative cleaning[J]. *Optics Letters*, 2005, 30(21): 2882-2884.
- [71] LI Haoning, ZHANG Dacheng, ZHU Jiangfeng, et al. Nanosecond mid-infrared tunable parametric laser[J]. *Acta Optica Sinica*, 2019, 39(11): 1114002.
李浩宁, 张大成, 朱江峰, 等. 纳秒中红外可调谐参量激光研究[J]. *光学学报*, 2019, 39(11): 1114002.