

DOI: 10.3969/j.issn.1673-6141.2020.01.002

# LIBS 水下原位探测技术研究进展

郭金家, 卢渊, 李楠, 刘春昊, 田野, 薛博洋, 张超, 郑荣儿

( 中国海洋大学信息科学与工程学院, 山东 青岛 266100 )

**摘要:** 作为一种分析技术, 激光诱导击穿光谱 (Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) 近年来在各个领域有着快速的发展, 在水下的应用也逐渐受到关注。对 LIBS 水下研究从实验室模拟到现场试验、从机理研究到技术发展都进行了回顾, 并以中国海洋大学研制的深海 LIBS 原位探测系统 LIBSea 为例, 给出了 LIBS 系统在海洋探测中获得的典型结果, 最后对未来 5~10 年 LIBS 水下研究方向进行了展望。

**关键词:** 激光诱导击穿光谱; 水下探测; 原位探测; LIBSea

**中图分类号:** O433.4      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1673-6141(2020)01-0013-010

## Research Progress of Laser Induced Breakdown Spectroscopy in Underwater *in situ* Detection

GUO Jinjia, LU Yuan, LI Nan, LIU Chunhao, TIAN Ye, XUE Boyang,  
ZHANG Chao, ZHENG Ronger

( College of Information Science and Engineering, Ocean University of China, Qingdao 266100, China)

**Abstract:** Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been widely used in different fields as an effective analysis technique. Its application in underwater research is a new hot spot recently and a lot of works have been reported continuously. An overview of the recent research progress for LIBS in underwater detection is given in this work, including the simulation experiments in laboratory, the field experiments in sea trial, the fundamental research, and the technique development. As an example, the deep sea *in situ* LIBS system (LIBSea) is shown in detail, giving the typical results in ocean detection. Finally, the application of LIBS in ocean detection in the near future is prospected.

**Key words:** laser induced breakdown spectroscopy; underwater detection; *in-situ* detection; LIBSea

### 1 引言

激光诱导击穿光谱技术 (Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) 是基于短脉宽、高能量的强脉冲激光与物质相互作用产生的瞬态等离子体, 进行元素诊断的一种原子发射光谱技术。在此过程中, 激光

**基金项目:** Supported by National Key R&D Program of China (国家重点研发计划, 2016YFC0302102), National Key R&D Program of Shandong (山东省重点研发计划, 2019GHZ010), Fundamental Research Funds for the Central Universities (中央高校基本科研业务费专项, 201822003)

**作者简介:** 郭金家 (1979 -), 男, 博士, 教授级高级工程师, 博士生导师, 主要从事海洋激光探测方面的研究。

**E-mail:** opticsc@ouc.edu.cn

**收稿日期:** 2019-12-03; **修改日期:** 2019-12-10

脉冲的前半部分能量作用到样品上,进行烧蚀、气化并产生高温等离子体,随后激光脉冲的后半部分能量则被等离子体内的自由电子通过逆韧致辐射吸收,并通过碰撞将等离子体中的原子和离子进一步激发至高能态,这些处于激发态的原子和离子向基态跃迁时则伴随产生特征辐射。对此等离子体辐射进行光谱分辨探测,即可获得样品中的元素组成及含量。作为一种分析技术,LIBS具有无需样品预处理、实时原位、非接触等优势,在各个领域有着快速的发展,对于LIBS技术的水下应用,目前尚处于起步阶段,为进一步推动LIBS技术在海洋中的发展,本论文从LIBS水下探测技术的实验室研究、水下原位传感器研发以及中国海洋大学研制的深海LIBS原位探测系统“LIBSea”三方面进行了论述,以期水下LIBS技术的未来发展提供思路 and 方向。

## 2 LIBS 水下探测技术实验室研究进展

受水体的影响,LIBS在水下的探测遇到很大困难,具体表现为:灵敏度偏低、重复性不高、基质效应明显。2004年De Giacomo等人采用1064 nm激光,通过对 $\text{AlCl}_3$ 、 $\text{NaCl}$ 、 $\text{CaCO}_3$ 和 $\text{LiF}$ 水溶液的单脉冲探测,证明了LIBS技术用于水下元素分析的可行性<sup>[1]</sup>。与空气中LIBS探测相比,由于水体具有高密度耐压缩、高热传导率的特性,其对等离子体的限制和冷却作用,以及水体蒸发、气泡、冲击波的形成等副作用,导致水下单脉冲LIBS光谱多为连续背景辐射、谱线展宽严重、寿命短,造成水下LIBS探测灵敏度低<sup>[1-9]</sup>。

为提高水下LIBS探测的灵敏度,大量研究用于改进水下等离子体的激发方式,包括采用双脉冲激光、多脉冲激光和长脉冲激光。在双脉冲LIBS中,第一束激光首先在水下击穿产生等离子体和气泡,通过设置合适的延时,使得第二束激光在第一束激光产生的气泡中进行击穿,类似在气体的环境下产生高温等离子体,从而实现LIBS信号的增强。De Giacomo等人<sup>[10-15]</sup>系统地比较了单脉冲、双脉冲激发方式下水溶液和水下固体靶的LIBS光谱特性,并进行了相关理论模拟。通过改变两束激光间的脉冲间隔,研究了两束激光的时间协同作用,并结合第一束激光诱导的气泡内部环境(压强、温度)模拟,证明了在气泡膨胀到最大时可以提供最佳气体环境,从而获得水下双脉冲LIBS最佳增强效果<sup>[10-13]</sup>。Lazic等人<sup>[16]</sup>通过ICCD成像技术研究了水下Al靶的气泡演化,给出了第二束激光烧蚀产生的等离子体与气泡内部压力的相互关系,并特别指出气泡壁的折射效应对激光传输及等离子体探测的影响。同时通过时间分辨光谱研究了LIBS信号随两束激光脉冲间隔的关系,为水下双脉冲LIBS技术的优化提供了参考<sup>[17]</sup>。在此基础上,薛博洋等人<sup>[18]</sup>通过改变两束激光轴向焦点位置,研究了两束共线激光的空间协同作用,并证明当第二束激光过聚焦(defocus)到第一束激光诱导的气泡壁上时可以获得最佳增强效果。在过聚焦条件下,等离子体首先在气泡壁上产生,再膨胀到低压气泡内,在低能量激光下便能实现高倍信号增强。多脉冲激光也被证明可以通过增大水下激光诱导气泡和激光烧蚀量提高水下LIBS探测灵敏度<sup>[19-20]</sup>。

虽然利用气泡提供的低压气体环境可以有效增强水下LIBS信号,但水下气泡的后期膨胀过程对外界压力很敏感,在高压下气泡将难以有效地膨胀,导致双脉冲和多脉冲增强效果不明显。Sakka等人<sup>[21-22]</sup>首次报道了采用长脉冲激光进行水下LIBS分析,并对水溶液和水下固体靶的长脉冲LIBS进行了系统的实验研究。比较了19 ns、90 ns、150 ns三个脉冲宽度水下Cu靶的LIBS信号,发现在150 ns下具有更窄的谱线宽度和更高的信号强度,其原因在于在长脉冲条件下,激光对等离子体进行相对缓慢的持续加热,对应较低的等离子体密度,导致展宽减小以及连续背景的降低<sup>[23]</sup>。此外通过对等离子体初始阶段的气泡成像,进一步比较了20 ns和150 ns脉宽下等离子体辐射的效果,表明短脉冲条件下Cu靶烧蚀产生的气泡较小,对应等离子体密度高,而在长脉冲下气泡较大,等离子体的激发效率更高,辐射更强<sup>[24]</sup>。该小

组还进一步研究了激光线型对水下 LIBS 信号的影响, 采用短间隔 ( $\sim 76$  ns) 的两束激光脉冲组成长脉冲可以获得更窄的等离子体发射谱线<sup>[25]</sup>。

对于 LIBS 技术在水下的应用, 环境水体的压力是一个重要影响因素, 将直接影响水下等离子体的演化过程尤其是等离子体后期膨胀过程, 进而影响水下 LIBS 光谱信号。Woods Hole 海洋研究所的 Angel 和 Michel 等人<sup>[26]</sup>首先开展了水下高压 LIBS 研究, 获得了  $2.76 \times 10^7$  Pa (276 bar) 压力下 Na、Ca、Li、K、Mn 等元素的 LIBS 信号<sup>[27]</sup>, 研究了一系列实验参数对水下 LIBS 探测的影响, 包括水体压力、激光能量、脉冲间隔、探测延时、水体温度、NaCl 浓度等<sup>[28]</sup>。随后进行了高压环境下的双脉冲 LIBS 研究, 结果表明随着压力增大, 双脉冲增强效果减弱, 当水体压力超过 100 bar 时几乎没有任何增强效果<sup>[29]</sup>; 通过与单脉冲的比较发现, 高压条件下采用双脉冲技术并不能提高 LIBS 的检测限<sup>[30]</sup>。此外还利用图像结果展示了不同压力下的气泡尺寸和寿命, 进一步阐明了水体压力对双脉冲 LIBS 信号的影响<sup>[31]</sup>。

东京大学的 Thornton 和京都大学的 Sakka 等人进行了压力范围 0.1~30 MPa 水下固体靶的 LIBS 实验研究。采用普通单脉冲对水下 Zn 靶的研究发现, 在 30 MPa 内 LIBS 信号和等离子体密度基本保持不变<sup>[32]</sup>。之后对高压条件下的气泡演化和烧蚀坑的研究表明在等离子体初始阶段, 压力的不同对 LIBS 探测影响较小, 而高压下等离子体垂直于靶面方向的膨胀将受到限制, 获得的烧蚀坑的深度和尺寸均小于低压情况<sup>[33]</sup>。此外进行了不同压力下水体固体靶的双脉冲和长脉冲研究, 结果表明在低压条件下双脉冲增强效果明显, 而高压条件下长脉冲的 LIBS 信号要好于普通单脉冲和双脉冲<sup>[34-35]</sup>。

中国海洋大学 LIBS 课题组也研究了 0~40 MPa 下金属离子水溶液及海水的 LIBS 辐射特性, 表明谱线展宽随压力增加而增加, 不同压力下 LIBS 信号随激光能量的变化趋势相同<sup>[36]</sup>; 反演了不同压力下的等离子体温度和电子密度, 阐述了水体压力在等离子体演化过程中的压缩效应, 并通过实验测量和理论模拟比较了不同元素在常压及 40 MPa 下的谱线强度<sup>[37]</sup>。针对温度和盐度两个环境因素对水下 LIBS 的影响, 中国海洋大学 LIBS 课题组也开展了研究。以 Ca 为例, 改变环境温度从 5~60 °C, 随着环境温度的升高, 原子线和离子线的光谱强度均逐渐增加, 且等离子体温度和电子密度也随着温度的升高而升高<sup>[38]</sup>。对于盐度因素的影响研究, 实验室配制了 2‰、10‰、20‰、30‰、40‰、50‰ 等 6 个盐度的溶液, 随着盐度的升高, 由于离子抑制现象, LIBS 原子线的强度增加, 离子线的强度被抑制, 同时谱线的背景信号也逐渐增加, 信背比随盐度呈现逐渐降低的变化趋势, 而信噪比受盐度的影响较弱<sup>[39]</sup>。

### 3 LIBS 水下原位探测技术进展

经过了长期的实验室模拟研究和理论分析, LIBS 水下实际应用的时机也变得逐渐成熟。2012 年, 马拉加大学 (University of Malaga) 搭建了一套基于 45 m 光纤的水下远程 LIBS 系统, 在地中海 30 m 深海水通过潜水员手持光缆进行自带固体样品 (掺锌青铜、掺铅青铜、考古青铜) 的探测, 结果证明了将 LIBS 技术用于水下原位考古研究的可行性<sup>[40]</sup>。2015 年, 在之前系统的基础上, 将多脉冲引入系统以提高其探测信号强度, 并在大西洋加的斯海域进行水下 50 m 的沉船残骸探测, 结果表明该系统已发展为一个比较成熟的水下 LIBS 探测仪器, 可用于考古材料的识别与确认<sup>[41]</sup>。

2013 年, 东京大学 (University of Tokyo) 研发了世界上首台基于远程缆控水下机器人 (Remote operated vehicle, ROV) 的水下 3000 m 深海 LIBS 原理样机 I-SEA, 包含窗口式及光纤式两种探测装置, 前者用来探测液体, 后者用来探测水中固体。该系统实现了水下 200 m 液体中 Ca、Mg、Li、K 等元素及固体 C2 天鹅标记环、磷化碳酸盐的同时探测, 首次证明了将 LIBS 技术应用于水下化学分析的可行性。同时在实验室发现利用脉宽 150 ns 的长脉冲激光可改善深海高压环境下液体及固体的光谱信号<sup>[42]</sup>。在 2015 年发

展了一套优化后的水下探测系统 ChemiCam, 将长脉冲引入系统, 并在探头中加入线性位移平台以提高定位精度, 并首次在日本冲绳海槽水下 1000 m 的热液区域对海水及海底矿物沉积物进行了同时探测, 结果表明此系统有能力鉴别热液喷口的种类<sup>[43]</sup>。

2015 年, 中国海洋大学研制了一套 4000 m 级深海 LIBS 水下原位探测系统 (LIBSea), 该系统搭载“发现号”ROV 成功进行了 2000 m 深海试验, 首次获得了现场深度剖面的 LIBS 信号数据, 同时也发现压力、温度等海洋环境参数对 LIBS 信号的影响<sup>[44]</sup>。之后在国家重点研发计划项目的支持下, 完成了一套小型的 Mini-LIBS 水下原位探测系统, 将于 2020 年搭载“蛟龙号”载人潜器进行深海测试。

#### 4 LIBSea 系统研发与海试结果

深海 LIBS 系统 (LIBSea) 框图如图 1 所示, 系统整体集成在一个直径 258 mm、长度 800 mm 的密封舱内, 密封舱能够承受 50 Mpa 的压力 (25% 安全系数)。该舱体材料为 7075 铝合金, 并经过阳极氧化处理以延缓海水腐蚀作用。系统整体空气重量是 56 kg, 水中为 18 kg。在其前端盖上安装了一个 13 针水密插头和一个熔融石英光学窗口。LIBSea 系统通过 13 针插头和一条深海耐压电缆连接 ROV, 通过 ROV 脐带缆提供电源、进行系统控制和信号传输。舱体内部包含小型纳秒脉冲激光器、光学模块、微型光纤光谱仪、嵌入式计算机和电子控制部分等, 这些模块固定在一块光学平板的上下两面。

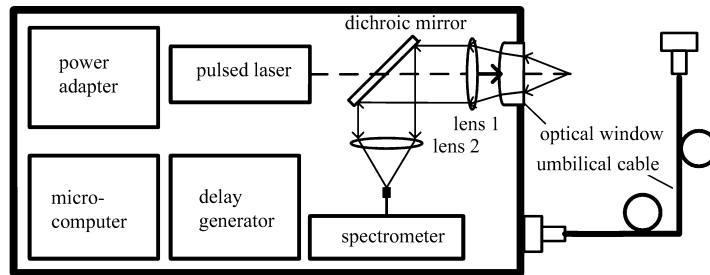


图 1 深海 LIBS 系统 (LIBSea) 结构框图

Fig.1 Configuration of the developed underwater LIBS system (LIBSea)

激发光源采用波长为 1064 nm 的 Nd:YAG 激光器 (Montford, M-NANO), 重复频率调节范围在 2~10 Hz, 脉冲宽度为 10 ns, 单脉冲最大能量为 40 mJ。该激光器为一体化结构, 包括控制模块和激光头两部分, 尺寸大小为 132×139×64 mm, 可在 2~40 °C 的环境下稳定工作, 适用于水下作业。尽管水对波长 1064 nm 会产生强烈吸收, 但实验证明, 1064 nm 在海水中有更好的激发效果<sup>[2]</sup>。在 LIBSea 系统中, 激光束通过二向色镜 ( $R > 97\% @ 280 \sim 800 \text{ nm}$ ,  $T > 90\% @ 1064 \text{ nm}$ ) 后, 经组合透镜聚焦到水中, 聚焦点距离系统窗口表面小于 7 mm, 这个距离会带来 25% 的能量损失<sup>[45]</sup>。组合透镜由一个焦距为 100 mm 的平凸石英透镜和一个曲率半径为 20 mm、厚度为 25 mm 的平凸石英厚透镜组成, 厚透镜同时作为深海耐压光学窗口。后向散射的 LIBS 信号被组合透镜收集, 并被二向色镜反射后通过 600  $\mu\text{m}$  芯径的光纤耦合到光谱仪。光谱仪 (Avantes, ULS2048USB2) 的光谱范围为 280~800 nm, 分辨率为 0.7 nm, 包含一个 25  $\mu\text{m}$  狭缝和 2048 像素 CCD。它可以在延迟模式下工作, 最小延迟时间为 1280 ns, 曝光时间为 1 ms。一个 4 通道时间延迟发生器 (定制) 同时控制脉冲激光器的外触发和光谱仪的数据采集。PC104 微型计算机 (Advantech, PCM-3363) 是整个系统的控制核心, 可以通过软件设置激光器、光谱仪和时间延迟发生器的具体参数, 同时 PC104 通过以太网与甲板控制端进行通信。表 1 列出了 LIBSea 各模块的详细规格参数。

表 1 LIBSea 系统具体参数

Table 1 Specifications of the LIBSea System

模块	组成部分	技术参数
机械结构	舱体	800 mm×258 mm / 长 × 直径 56 Kg / 空气中重量 50 MPa / 打压测试
	光学窗口	熔融石英 34 mm×25 mm / 通径 × 厚度 50 mm / 焦距 50 MPa / 打压测试
光学参数	激光器 (Montford, M-NANO)	1064 nm, Nd:YAG 40 mJ / 单脉冲能量 2~10 Hz / 输出频率 (可调) 10 ns / 激光脉宽 132 mm×139 mm×64 mm / 尺寸
	光谱仪 (Avantes, ULS2048USB2)	280~800 nm / 波长范围 0.7 nm / 光谱分辨率 探测延时可调 1 ms / 最小积分时间 触发输入 / 输出; 130 mm×90 mm×35 mm / 尺寸
电子控制	光路布局	后向收集方式
	供电方式 延迟发生器	220 V 交流电 定制 0~1 ms / 延迟可调 0.25 ns / 延迟步长 < 50 ps / 抖动 130 mm×90 mm×35 mm / 尺寸
	微型计算机	PC 104 / 研华科技
	通讯	以太网 远程桌面控制

2015 年 7 月, 深海 LIBS 系统搭载“科学号”科考船在马努斯地区进行实验, 系统置于“发现号”ROV 右侧, 测量深度约为 1800 m。图 2 为现场实验照片。

LIBSea 系统在 ROV 下潜或上升过程中一直处于工作状态, 可以实现对海水组分割面的的测量。LIBSea 系统现场试验工作参数与实验室实验时参数保持一致。典型的海试 LIBS 光谱如图 3 所示, 实线为在海底热液区获得的 LIBS 光谱, 表层海水的 LIBS 光谱 (虚线) 也示于图 3 中作为对比。图 3 里的两个插图, 分

别是波段 280~290 nm 的 8 倍放大图和 668~672 nm 的 20 倍放大图。从图 3 可以看出, LIBSea 在海底热液区可以探测到 Na、Ca、K、Mg、Li 等金属离子, 在表层海水中只能明显地检测到 Na、Ca、K 等离子, 相比之下, 海底海水 LIBS 信号比表层海水具有更高的信号强度和更宽的线宽。

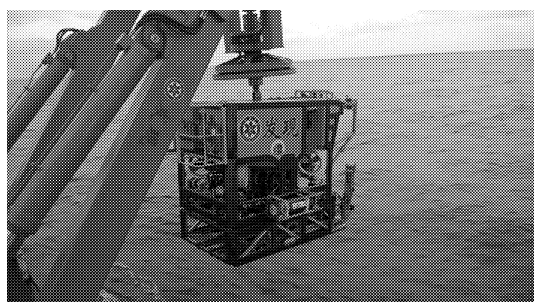


图 2 LIBS 系统搭载发现号 ROV 现场实验照片

Fig.2 Field experiment picture of the LIBSea system mounting on the ROV Faxian

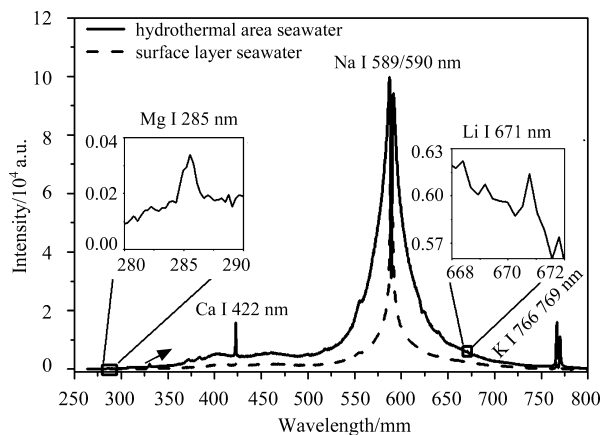


图 3 典型海试 LIBS 光谱, 实线是海底热液区 LIBS 光谱, 虚线是表层海水 LIBS 光谱

Fig.3 Typical sea trial LIBS spectra of seawater from the hydrothermal area (solid line) and the surface layer (dotted line)

在 ROV 下潜过程中, 元素 K 和 Ca 的信号强度和线宽随深度的变化如图 4 所示: 图 4(a) 为不同深度处的一些典型 LIBS 光谱, 图 4(b) 和图 4(c) 分别为 K 和 Ca 的线宽和信号强度的剖面变化, 图 4(d) 是商用 CTD(电导率, 温度, 深度) 传感器获得的温度和盐度数据。

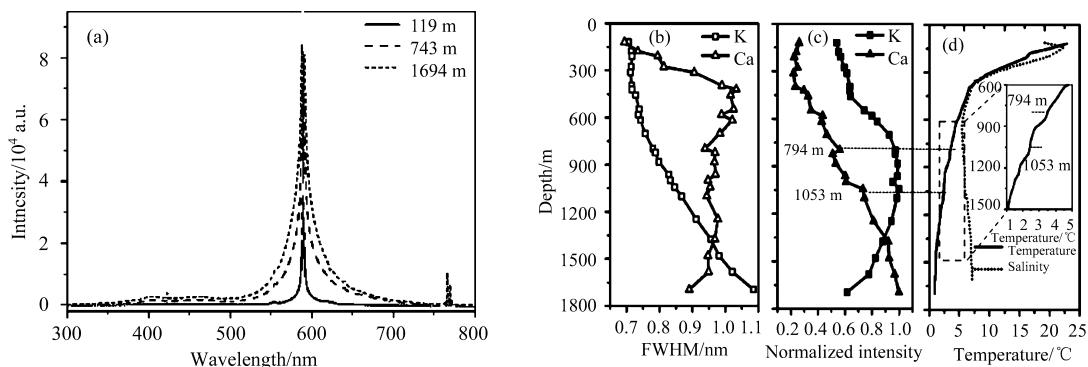


图 4 元素 K 和 Ca 的信号强度和线宽随深度的变化。(a) 不同深度典型 LIBS 光谱; (b) 光谱半高全宽随深度变化图; (c) 信号强度随深度变化图; (d) 商业化传感器 CTD 数据

Fig.4 Response of signal intensity and linewidth of K and Ca elements to depth during the deployment with ROV dive. (a) Some typical spectra at different depths; (b) spectral linewidth with depth; (c) peak intensity versus depth; (d) temperature and salinity data obtained from CTD

从图 4 可以看出, 从海面到海底, 随着深度的增加, K 的谱线线宽整体呈现变宽的趋势, 但在不同范围变化也不同: 谱线宽度在 400 m 深度以浅变化极为缓慢, 400 m 深度以深谱线宽度随深度增加而增大; 其强度曲线呈现先高后低的变化趋势, 在 400 m 深度以浅信号强度缓慢增加, 400 m 深度以深受深度影响明显, 在约 1050 m 深度取得最大值, 之后随深度增加信号强度变小。Ca 的谱线宽度在 400 m 深度以

浅随深度增加而迅速增大, 400 m 深度以深谱线宽度随深度增加变化不大, 整体缓慢变小; Ca 的信号强度整体随深度增加而增大, 在 400 m 以浅变化缓慢。现场获得的剖面数据中, K 的谱线线宽、信号强度以及 Ca 的谱线强度随深度的变化趋势与实验室压力模拟实验的结果相近, 而 Ca 的谱线宽度变化与报道结果不同<sup>[36]</sup>。从图 4 可以看出, Ca 的线宽整体变化趋势与盐度呈一定的相关性。K 的线宽和强度剖面曲线较为平滑, Ca 的线宽和强度剖面曲线有一些起伏变化, Ca 谱线强度的起伏与温度变化具有一定的相关性, 例如, 图 4(c) 和 (d) 的虚线表示在 794 m 和 1053 m 对应的温度和强度变化, 从图中可以看出, 两者呈现相同的变化趋势。在实验室开展了初步的研究, 以 Ca 元素为例, 通过改变环境温度研究 Ca 元素 LIBS 谱线的变化, 发现温度对 LIBS 信号的影响确实存在: 在实验室环境温度的变化与 Ca 的谱线强度变化有很好的相关性, 相关系数约 0.95。

2017 年中国海洋大学研制了一套更加小型化的 LIBS 系统 Mini-LIBS(图 5), 该系统探测性能指标与 LIBSea 系统相当, 但体积和重量大大减小, 体积从原来的 L800 mm× $\phi$ 258 mm 减为 L588 mm× $\phi$ 188 mm, 重量方面由原来 56 kg(空气重量)减少到 25 kg, 2018 年 7 月 Mini-LIBS 搭载“发现号”ROV 在南海成功进行了 1100 m 深度测试, 实验结果将在其他论文中进行报道。

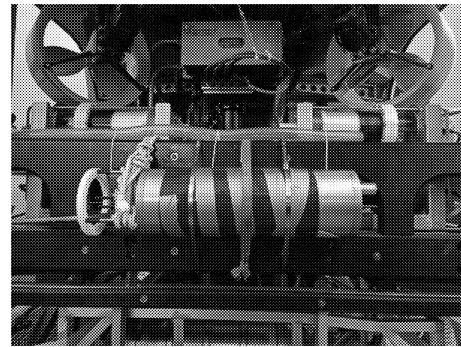


图 5 新研制的 Mini-LIBS 系统照片

Fig.5 Picture of the new developed Mini-LIBS system

## 5 结 论

激光诱导击穿光谱技术 (LIBS) 尽管已发展半个多世纪, 但应用于水下仍然面临巨大挑战, 主要困难为灵敏度偏低、重复性不高、基质效应明显。近 10 年来 LIBS 水下应用受到关注, 从实验室模拟到现场试验、从机理研究到技术发展都取得了很大的进展。日本东京大学的 ChemiCam 和中国海洋大学的 LIBSea 都实现了深海原位探测, 但尽管如此, LIBS 水下探测仍处在研究阶段, 要进一步促进 LIBS 技术水下的发展, 需要技术的进一步发展和应用需求的推动。接下来的 5~10 年, 以下几方面的研究将是可能的方向: 1) 极端环境应用的 LIBS 半定量探测。从 LIBS 的探测能力和科学研究的关注点来说, 深海热液等极端环境的应用可更好地发挥 LIBS 探测的优势, 进一步结合数据处理技术, 实现 LIBS 极端环境的半定量分析, 可更好地与海洋地质、海洋化学等科学需求进行结合。2) LIBS 传感器的小型化和实用化。目前报道的深海原位 LIBS 探测系统体积与运载平台的发展不匹配, 随着激光器小型化、光纤光谱仪性能提升, 发展小型化的水下 LIBS 探测系统, 搭载 ROV、HOV、AUV、水下 glider 等水下运载平台, 可更快的推动 LIBS 技术的发展。3) 基于 LIBS 的多技术融合。LIBS 作为金属阳离子传感技术, 多局限为元素分析, 针对海洋复杂问题, 往往需要多种传感技术配合, 全面地解释海洋问题及现象。LIBS 技术与 Raman 光谱、荧光光谱乃至质谱等技术的联合, 或许是 LIBS 技术未来的持续增长点。4) 水下同位素的 LIBS 检测。LIBS 技术长期以来被认为是元素分析手段, 其产生的等离子体在后期过程中将产生分子辐射, 2010 年提出的 LAMIS 技术正是将 LIBS 产生的分子光谱用于了同位素分析<sup>[46]</sup>, 若将该技术用于水下探测, 将解决海洋地质化学的研究的迫切需求。另外, 技术的发展离不开机理的研究, 水下 LIBS 基础研究的突破将是 LIBS 快速发展的原动力, 水下等离子体产生、膨胀、湮灭的演化过程及物理机制的研究、水体压力、温度、盐度等因素对水下 LIBS 特性影响的研究、LIBS 信号增强方法的研究, 都会对进一步促进 LIBS 技术在海洋中的应用。此外, 光电子技术的快速发展也会给 LIBS 技术水下应用注入新的活力, 例如 fs 激光器的水下

应用就是一个可能的方向。

### 参考文献：

- [1] De Giacomo A, Dell'Aglio M, De Pascale O. Single pulse-laser induced breakdown spectroscopy in aqueous solution [J]. *Applied Physics A*, 2004, **79**(4-6): 1035-1038.
- [2] Tian Y, Xue B, Song 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.
- [3] Li Ying, Wang Zhennan, Wu Jianguai, et al. Effects of laser wavelength on detection of metal elements in water solution by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, **32**(3):582-585 (in Chinese).  
李 颖, 王振南, 吴江来, 等. 激光波长对水中金属元素激光诱导击穿光谱探测的影响 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, **32**(3): 582-585.
- [4] Song Jiaojian, Tian Ye, Lu Yuan, et al. Comparative investigation of underwater-LIBS using 532 nm and 1064 nm lasers [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, **34**(11): 3104-3108 (in Chinese).  
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.
- [5] Kennedy P K, Hammer D X, Rockwell B A. Laser-induced breakdown in aqueous media [J]. *Progress in Quantum Electronics*, 1997, **21**(3): 155-248.
- [6] Xue Boyang, Tian Ye, Song Jiaojian, et al. Study on the spatial distribution of laser plasma emission underwater with different laser energies [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, **36**(4): 1186-1190 (in Chinese).  
薛博洋, 田 野, 宋矫健, 等. 不同能量水下激光诱导等离子体的轴向辐射分布特性研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, **36**(4): 1186-1190.
- [7] Thornton B, Ura T. Effects of pressure on the optical emissions observed from solids immersed in water using a single pulse laser [J]. *Applied Physics Express*, 2011, **4**(2): 2702.
- [8] Tian Y, Xue B, Song J, et al. Stabilization of laser-induced plasma in bulk water using large focusing angle [J]. *Applied Physics Letters*, 2016, **109**(6): 515-7.
- [9] Tian Y, Xue B, Song J, et al. Non-gated laser-induced breakdown spectroscopy in bulk water by position-selective detection [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, **107**(11): 297-103.
- [10] Giacomo A D, Dell'Aglio M, Colao F, et al. Double-pulse LIBS in bulk water and on submerged bronze samples [J]. *Applied Surface Science*, 2005, **247**(1): 157-162.
- [11] Casavola A, De Giacomo A, Dell'Aglio M, 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.
- [12] De Giacomo A, Dell'Aglio M, De Pascale O, et al. From single pulse to double pulse ns-laser induced breakdown spectroscopy under water: elemental analysis of aqueous solutions and submerged solid samples [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, **62**(8): 721-738.
- [13] De Giacomo A, Dell'Aglio M, Bruno D, et al. Experimental and theoretical comparison of single-pulse and double-pulse laser induced breakdown spectroscopy on metallic samples [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, **63**(7): 805-816.



- [14] De Giacomo A, De Bonis A, Dell'Aglio M, *et al.* Laser ablation of graphite in water in a range of pressure from 1 to 146 atm using single and double pulse techniques for the production of carbon nanostructures [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2011, **115**(12): 5123-5130.
- [15] De Giacomo A, Dell'Aglio M, Santagata A, *et al.* Cavitation dynamics of laser ablation of bulk and wire-shaped metals in water during nanoparticles production [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2013, **15**(9): 3083-3092.
- [16] Lazic V, Laserna J J, Jovicevic S. Insights in the laser-induced breakdown spectroscopy signal generation underwater using dual pulse excitation — Part I: Vapor bubble, shockwaves and plasma [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, **82**: 42-49.
- [17] Lazic V, Laserna J J, Jovicevic S. Insights in the laser induced breakdown spectroscopy signal generation underwater using dual pulse excitation-Part II: Plasma emission intensity as a function of interpulse delay [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, **82**: 50-59.
- [18] Xue B, 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.
- [19] Tamura A, Sakka T, Fukami K, *et al.* Dynamics of cavitation bubbles generated by multi-pulse laser irradiation of a solid target in water [J]. *Applied Physics A*, 2013, **112**(1): 209-213.
- [20] Guirado S, Fortes F J, Laserna J J. Elemental analysis of materials in an underwater archeological shipwreck using a novel remote laser-induced breakdown spectroscopy system [J]. *Talanta*, 2015, **137**: 182-8.
- [21] Sakka T, Oguchi H, Masai S, *et al.* Use of a long-duration ns pulse for efficient emission of spectral lines from the laser ablation plume in water [J]. *Applied physics letters*, 2006, **88**(6): 061120.
- [22] Sakka T, Oguchi H, Masai S, *et al.* Quasi nondestructive elemental analysis of solid surface in liquid by long-pulse laser ablation plume spectroscopy [J]. *Chemistry Letters*, 2007, **36**(4): 508-509.
- [23] Sakka T, Masai S, Fukami K, *et al.* Spectral profile of atomic emission lines and effects of pulse duration on laser ablation in liquid [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, **64**(10): 981-985.
- [24] 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.
- [25] Tamura A, Matsumoto A, Nakajima T, *et al.* Effects of temporal laser profile on the emission spectra for underwater laser-induced breakdown spectroscopy: Study by short-interval double pulses with different pulse durations [J]. *Journal of Applied Physics*, 2015, **117**(2): 640.
- [26] Michel A P M. Laboratory evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a new *in situ* chemical sensing technique for the deep ocean [J]. *Massachusetts Institute of Technology*, 2007: 1-5.
- [27] Lawrence-Snyder M, Scaffidi J, Angel S M, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy of high-pressure bulk aqueous solutions [J]. *Applied Spectroscopy*, 2006, **60**(7): 786-790.
- [28] Michel A P M, Lawrence-Snyder M, Angel S M, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: evaluation of key measurement parameters [J]. *Applied Optics*, 2007, **46**(13): 2507-2515.
- [29] Lawrence-Snyder M, Scaffidi J, Angel S M, *et al.* Sequential-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of high-pressure bulk aqueous solutions [J]. *Applied Spectroscopy*, 2007, **61**(2): 171-176.
- [30] Michel A P M, Chave A D. Double pulse laser-induced breakdown spectroscopy of bulk aqueous solutions at oceanic pressures: interrelationship of gate delay, pulse energies, interpulse delay, and pressure [J]. *Applied Optics*, 2008, **47**(31): G131-G143.

- [31] Lawrence-Snyder M, Scaffidi J P, Pearman W F, *et al.* Issues in deep ocean collinear double-pulse laser induced breakdown spectroscopy: Dependence of emission intensity and inter-pulse delay on solution pressure [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, **99**: 172-178.
- [32] Thornton B, Ura T. Effects of pressure on the optical emissions observed from solids immersed in water using a single pulse laser [J]. *Applied Physics Express*, 2011, **4**(2): 022702.
- [33] Thornton B, Takahashi T, Ura T, *et al.* Cavity formation and material ablation for single-pulse laser-ablated solids immersed in water at high pressure [J]. *Applied Physics Express*, 2012, **5**(10): 102402.
- [34] Thornton B, Sakka T, Takahashi T, *et al.* Spectroscopic measurements of solids immersed in water at high pressure using a long-duration nanosecond laser pulse [J]. *Applied Physics Express*, 2013, **6**(8): 082401.
- [35] Takahashi T, Thornton B, Ura T. Investigation of double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for analysis of the composition of solids submerged at high pressures[C]. *2012 Oceans. IEEE*, 2012: 1-5.
- [36] Hou H, 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.
- [37] Hou H, Li Y, Tian Y, *et al.* Plasma condensation effect induced by ambient pressure in laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Physics Express*, 2014, **7**: 032402.
- [38] Li N, Guo J, Zhu L, *et al.* Effects of ambient temperature on laser-induced plasma in bulk water [J]. *Applied Spectroscopy*, 2019, **73**(11): 1277-1283.
- [39] Li N, Guo J, Zhang C, *et al.* Salinity effects on elemental analysis in bulk water by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2019, **58**(14): 3886-3891.
- [40] Guirado S, Fortes F J, Lazic V, *et al.* Chemical analysis of archeological materials in submarine environments using laser-induced breakdown spectroscopy. On-site trials in the Mediterranean Sea [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, **74**: 137-143.
- [41] Guirado S, Fortes F J, Laserna J J. Elemental analysis of materials in an underwater archeological shipwreck using a novel remote laser-induced breakdown spectroscopy system [J]. *Talanta*, 2015, **137**: 182-188.
- [42] Thornton B, Sakka T, Takahashi T, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy for *in situ* chemical analysis at sea[C]. *Underwater Technology Symposium (UT), 2013 IEEE International. IEEE*, 2013: 1-7.
- [43] Thornton B, Takahashi T, Sato T, *et al.* Development of a deep-sea laser-induced breakdown spectrometer for *in situ* multi-element chemical analysis [J]. *Deep Sea Research Part I: Oceanographic Research Papers*, 2015, **95**: 20-36.
- [44] Guo J, Lu Y, Cheng K, *et al.* Development of a compact underwater laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) system and preliminary results in sea trials [J]. *Applied Optics*, 2017, **56**(29): 8196-8200.
- [45] Morel A. *Optical Aspects of Oceanography* [M]. London: Academic Press, 1974, 1-24.
- [46] Russo R E, Bol'shakov A A, Mao Xianglei, *et al.* Laser ablation molecular isotopic spectrometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2011, **66**: 99104.