

激光诱导击穿光谱发展现状

沈桂华¹, 李华昌^{*2}, 史烨弘²

(1. 桂林理工大学化学与生物工程学院, 广西桂林 541004; 2. 北京矿冶研究总院测试研究所, 北京 100044)

摘要:激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是近年来迅速发展的一种新型分析检测手段,它的发展备受关注。从激光诱导击穿光谱技术的发展、仪器设备的发展、应用技术3个方面进行了综述。其中,在激光诱导击穿光谱技术的发展方面,概述了激光诱导击穿光谱技术的发展历程、技术的改进以及数据处理方法的发展情况。在仪器设备发展方面,介绍了仪器设备在国内外的发发展现状,主要介绍了便携式仪器的研究进展。在应用技术方面,介绍了激光诱导击穿光谱技术在各领域中的应用,特别是在工业在线分析领域中的应用。最后对激光诱导击穿光谱技术的未来发展趋势做了展望。

关键词:激光诱导击穿光谱(LIBS);技术;仪器;应用

文献标志码:A 文章编号:1000-7571(2016)05-0016-10

激光诱导击穿光谱(Laser Induced Breakdown Spectroscopy,简称LIBS)技术是一种利用高能脉冲激光聚焦入射样品表面产生激光等离子体,对等离子体中原子和离子的发射光谱进行定性和定量分析的新型检测手段。相比于其他传统的分析方法,如原子吸收光谱法(AAS)、X射线荧光光谱法(XRF)、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES),LIBS技术有了质的突破。其具备了无损、无需或需要少量的样品准备、能够测定任何形态的样品、可以实时在线远距离或在恶劣环境下检测多种元素等独有的优势。因此,LIBS技术受到了极大的关注,并且被尝试应用于生物医学、环境监测、岩石矿物、材料分析、工业在线分析等诸多领域^[1-6]。近年来,随着激光技术和光谱探测技术等相关技术的飞速发展,LIBS技术更是不断的完善,得到了长足的发展。

1 LIBS技术的发展

1.1 LIBS技术的发展历程

1962年,Brech和Cross^[7]首次提出了将激光作为原子发射光谱激发光源的想法,随后一年,Debras-Guedon等^[8]利用激光诱导等离子体进行光谱

分析,这标志着LIBS技术的诞生。1964年,在Maker等^[9]第一次观测到在气体中的激光诱导击穿光谱以及Runge等^[10]第一次利用LIBS技术用于定量分析后,LIBS技术开始受到研究者的关注。然而,在20世纪60、70年代,受制于仪器技术,LIBS技术停留在了基础的理论研究上,并没有得到实质性的应用。直至20世纪80年代,LIBS技术开始逐渐得到突破性的研究及应用。Radziemski等^[11]开始利用LIBS技术监测有毒有害物质。Cremers等^[12]首次将双脉冲激光诱导击穿光谱技术用于液体的测量。到了20世纪90年代,LIBS技术迅速发展,其重点开始转向实际应用的研究,如Cheng、Neuhauser等将LIBS技术用于气态样品的测量^[13-14],Arca、Aiagon、Knopp等将LIBS技术用于液态样品的测量^[15-17]。Aguilera、Grant等将LIBS技术用于固态样品的测量^[18-19]。此外,Ciucci等^[20]提出了自由定标法;光纤被引入LIBS系统中,开始了便携式LIBS仪器的研发,这些都使LIBS技术得到了进一步的发展。进入21世纪后,LIBS技术的发展更是突飞猛进。在21世纪的第一个10年里,关于LIBS的论文发表数量从1975年的不到100篇增加至2010年的5000多篇^[21]。并且,LIBS技

收稿日期:2015-12-07

基金项目:北京市科委专项项目(NO. 151100001615044)

作者简介:沈桂华(1990-),男,硕士生,从事工业分析的研究;E-mail:sghhfx@sina.com

* 通讯联系人:李华昌(1964-),男,研究员,从事矿物及冶金分析研究;E-mail:li_hc@bgrimm.com

术已被应用于多个学科领域。

1.2 LIBS 技术的改进

随着几十年的发展,LIBS 仪器技术不断完善,相继出现了纳秒激光诱导击穿光谱(ns-LIBS)、飞秒激光诱导击穿光谱(fs-LIBS)、飞秒成丝激光诱导击穿光谱(filament-LIBS)、时间分辨激光诱导击穿光谱(TRLIBS)、偏振分辨激光诱导击穿光谱(PRLIBS)、双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)等诸多不断完善成熟的技术^[22]。此外,还出现了很多改进 LIBS 技术的新方法。如 Liu 等^[23]报道了一种利用微波辐射和激光诱导等离子体相互作用来增强激光诱导击穿光谱的新方法,并利用该方法测量了氧化铝陶瓷样品中的元素,实验得到在微波协助情况下元素特征谱线的强度增强了 33 倍。Xu 等^[24]研究了一种新颖的光束分裂方法。该方法利用分束器将单束激光分成两束子脉冲分别作用于样品上,这样既可得到一个简单的、花费少的系统,又保留了双脉冲激光诱导击穿光谱的主要优点。利用该方法对多种铜合金样品进行了研究,结果表明,该方法的分析结果与所测样品中元素的认定值基本吻合,相对误差为-17%~12%。Li 等^[25]研究了一种利用电火花辅助 LIBS 技术用于探测土壤中 Cr 的方法,

该方法不仅增强了等离子体发射信号,使所测量的精度提高,还提高了 LIBS 光谱信噪比。Laville 等^[26]采用原子荧光辅助激光诱导击穿光谱(LIBS-LIF)技术对铜中 Pb 含量进行了测定,测得的检出限远低于传统的 LIBS 技术所测得的结果。Wiens 等^[27]设计了一种将 LIBS 技术与 Raman 光谱技术相结合的探测系统,该系统可探测 8.3 m 远处的矿物质,而且在脉冲能量取最优值时,拉曼得到的最强光谱线信号较 LIBS 得到的 Ca I 的谱线强度高 20 倍。

1.3 数据处理方法的发展

除了 LIBS 仪器技术得到不断的改进、完善之外,LIBS 的实验数据处理方法也得到不断的发展。

激光诱导击穿光谱容易受基体效应^[28-29]、自吸收效应^[30-32]、激光参数^[33-37]、积分延时^[38-40]以及环境参数^[41-43]等因素的影响,使其在测量方面的稳定性、可重复性以及精度都较差。为了解决这些问题,近年来,研究人员在实验数据处理上做了大量的研究工作,各种方法不断涌现,从最初的基本定标法、内标法发展到近年来的神经网络法以及偏最小二乘法等。如表 1 所示,其中展现了部分数据处理方法的一些应用研究情况,表 2 则阐述了不同数据处理方法的优势及局限性。

表 1 LIBS 数据处理方法及其应用

Table 1 The data processing methods and applications of LIBS

测定元素 Measured element	样品 Sample	数据处理方法 Data processing method	方法应用结果 Application results	应用领域 Application area	文献 Reference
Zn	人体皮肤	基本定标法	微量元素锌的检出限为 0.3 ng/cm ² 。	生物医学	[44]
Na、NaCl	烘焙产品	基本定标法	Na、NaCl 的检出限分别为 69 和 175 μg/g。	食品安全	[45]
Fe、Cu、Si	铝合金	基本定标法	测量相对误差基本在 10% 以内,检出限可达 10 ⁻⁴ 量级。	材料分析	[46]
K	复混肥	基本定标法	检验样品的绝对误差小于 0.3%。	农业生产	[47]
Cu	土壤	神经网络法	Cu 的检出限可达 2.3 mg/L,预测的均方误差为 0.5。	环境监测	[48]
Pb	土壤	神经网络法	在现场分析的情况下,预测的相对误差仍低于 20%。	环境监测	[49]
Cr	土壤	神经网络法	获得的相对标准差接近 5%。	环境监测	[50]
F	磷矿石	偏最小二乘法	氟原子的检出限为 135 μg/g。	岩石矿物	[51]
Fe、Al 等	炉渣	支持向量机法结合偏最小二乘法	利用 LIBS 进行分析测定能够 100% 对平炉渣进行分类,对高钛渣分类的正确率高达 96.67%	工业分析	[52]
Na	牛奶	偏最小二乘法	预测样品中,真实值和预测值的相对误差均在 15% 以下。	食品安全	[53]
Cr、Ni	钢铁	偏最小二乘法	铬和镍含量预测的平均相对误差分别为 3.7% 和 6.7%。	材料分析	[54]
Au	金属合金	自由定标法	经过自吸收校正,Au 的相对测量误差为 0.34%。	材料分析	[55]
Au	黄金首饰	自由定标法	黄金样品中 Au 质量分数的测量相对误差均在 3% 内。	珠宝鉴定	[56]
Fe	古陶瓷	标准加入法	通过对几个样品的测定,相对标准偏差为 0.92%~3.43%。	文物考古	[57]
Pb	含铅污泥	标准加入法	12 个样品单次计算结果误差介于-24.6%~17.6%之间,相对误差为-2.44%。	环境监测	[58]
Pb、In	液态钠	标准加入法	铅的检出限为 6 mg/L,铟的检出限为 5 mg/L。	工业分析	[59]
CN	粉煤灰	多元线性回归法	预测的平均相对误差为 0.26%,检出限为 0.16%。	工业分析	[60]
C	煤粉	多元线性回归法	得到的模型预测值与真实值之间的相对误差在 5% 之内。	工业分析	[61]
Pb	脐橙	多元线性回归法	多元线性回归模型预测值与 AAS 检测值之间的相对误差最大值为 12.99%,平均值为 4.87%。	农业生产	[62]
Cr、Ba	土壤	内标法	Cr 和 Ba 的相对标准偏差分别为 8.82% 和 12.1%。	环境监测	[63]
Cr	食用明胶	内标法	测量值与实际值吻合得比较好,最大相对误差为 4.4%。	生物医学	[64]
Cu	银首饰	内标法	检出限可达 44 μg/g。	珠宝鉴定	[65]

表 2 不同数据处理方法的优势及局限性

Table 2 The advantages and limitations of different data processing methods

方法 Method	优势 Advantage	局限性 Limitation
基本定标法 内标法	计算原理简单,应用方便、广泛。 以样品内部元素作为内标元素,能有效减小实验参数波动、基体效应等因素的影响。	容易受谱线干扰、基体效应等因素影响,分析精度差。 要求定标样品与被测样品的组成相同,否则,拟合出的校准曲线的可靠性难以保证;适用范围窄。
标准加入法	当难以配置与样品溶液或者粉末相似的标准样品,或样品基体成分很高时,采用该方法能有效避免因基质不同而对分析结果所造成的影响。	只适用于基体复杂的少量样品的测定;只能消除基体的干扰,不能消除背景因素的干扰。
自由定标法	无需进行标样标定,从而很好地克服了基体效应所带来的影响。	需要对样品中全部元素的谱线进行归一化处理,谱线选择和计算复杂;元素分析的误差会产生叠加现象;浓度高的谱线会产生自吸收现象而不能使用该法。
多元线性回归法	能够有效校正特征谱线强度的偏离、消除各元素谱线之间的相互干扰以及降低基体效应,从而提高分析的正确度。	多元线性回归的输入矩阵存在噪声,导致过度拟合,某种程度上降低了模型的预测能力。
偏最小二乘法	能充分利用激光诱导击穿光谱全谱的信息来补偿不同来源造成的波动,这使其拥有比传统单变量模型更高的精度;且计算误差小、运算速度快,具有较好的预测能力。	利用一段光谱或全谱的所有数据点作为自变量,分析元素浓度作为因变量时,这些变量通常会包括一些与浓度相关性较弱,甚至完全不相关的信号,因此会降低 PLS 模型定量分析的真实性和正确度。
神经网络法	通过校正光谱数据间的非线性效应校正基体效应、自吸收等因素对待测元素特征光谱强度的影响;具有一定的容错能力,可以克服噪声的影响,减小预测结果的波动性;具有较高的分析精度。	需要大量的数据对建立的模型进行训练学习;受结构复杂性和样本复杂性的影响较大,容易出现过学习或低泛化能力;实验中的 LIBS 数据基本属于小样本,易造成网络训练不充分,影响其预测精度 ^[66] 。

2 仪器设备的发展

2.1 仪器设备在国外的的发展

1960年,第一台红宝石激光器在美国问世^[67]。20世纪70年代初,美国 Jarrell-Ash 和德国 VEB Carl Zeiss 公司制造完成了第一台商用的激光诱导击穿光谱仪。20世纪80年代起,相关仪器开始得到发展,仪器的成本大幅下降。开始出现更稳定可靠的激光器、更高分辨率的光谱仪以及更为先进的分析软件技术。20世纪90年代,LIBS 仪器的研究得到了长足的发展,研究人员在 LIBS 系统中引入了光纤,从而开始了便携式 LIBS 仪器系统的开发研究^[68]。至此,激光诱导击穿光谱仪开始从大型的实验室仪器向便携式的室外在线检测的小型化设备发展。

早在1996年,美国 Los Alamos 国家实验室的 Cremers 研究小组^[69]便推出了一款真正意义上的便携式 LIBS 设备。近年来,便携式激光诱导击穿光谱仪已经被越来越广泛的应用到实践中。Roux 等^[70]利用便携式激光诱导击穿光谱仪对冰岛中的火山岩进行定性分析和分类,通过检测分析,将在冰岛不同地点采集的 21 个样品分成了 3 种不同类型的火山岩,分类成功率为 90%~100%。Mohamed 等^[71]利用便携式 LIBS 系统测定了铝合金中的 Be、

Mg、Si、Mn、Fe 和 Cu 共 6 种元素的含量。该系统采用了增强 CCD 作为检测器,采用铝合金标准样品绘制校准曲线。校准曲线的线性拟合度达到 98%~99%,分析精度为 3%~8%,最低检出限达到 $\mu\text{g/g}$ 量级。Zeng 等^[72]利用便携式光纤激光诱导击穿光谱(FO-LIBS)测定了生铁中的 Mn 和 Ti,得到 Mn 和 Ti 元素校准曲线的相关系数分别为 0.997 和 0.998。采用留一交叉验证法评估测定的正确度,交叉验证的均方根误差分别为 0.050 1% 和 0.005 4%。Cunat 等^[73]利用手提式激光诱导击穿光谱仪分别测量了隧道中三段路面上的沉积物中的铅,测得铅的质量分数为 480~660 $\mu\text{g/g}$,检出限低于大多环保机构的要求,充分显示了 LIBS 技术实时原位监测环境情况的可行性。Lopez-Moreno 等^[74]利用便携式 LIBS 样机对低合金钢样中的 Cr、Mo、Ni、Mn 和 Si 元素进行了定量分析,元素校准曲线的相关系数为 0.98~0.99,检出限低于 100 $\mu\text{g/g}$ 。Yamamoto 等^[75]采用便携式 LIBS 设备对土壤中的 Ba、Sr 等元素进行了检测,为土壤中重金属元素的检测开辟了一条快速测量的道路。Harmon 等^[76]对比了便携式 LIBS 系统及传统实验室 LIBS 系统在探测和鉴别地雷方面的研究,结果表明两者对所测样品是否为地雷的判断准确率都大于 90%。便携式系统与实验室设备测试结果的高度一致性证

明了现代 LIBS 便携式系统的可靠性。

2.2 仪器设备在国内的发展

LIBS 仪器设备的发展在国外很早之前就已经发展到便携式的仪器,并且已被广泛的应用到各领域的研究中。而在国内,近年来,华中科技大学、四川大学、浙江大学、西安光学精密机械研究所、中科院沈阳自动化所等高等院所也对 LIBS 仪器展开研制。尽管四川大学段忆翔教授所带领的团队于 2014 年自主研发出了国内首例便携式激光诱导击穿光谱仪,但是国内 LIBS 仪器设备的研制总体来说还处于实验室阶段,并没有实现商品化的产品。

总之,仪器设备的发展使 LIBS 技术得到了更广泛的应用,特别是激光诱导击穿光谱仪的便携化使其在实时原位在线检测的应用领域得到了更进一步的发展。

3 应用技术

在应用技术方面,随着激光技术和光谱探测技术等相关技术的飞速发展,LIBS 技术的应用得到了发展。表 1 展现出了 LIBS 近些年在各领域中的一些应用情况。

由表 1 可知:LIBS 技术已应用于生物医学、环境监测、岩石矿物、食品安全等诸多领域。然而,与传统的分析方法不同,LIBS 技术的应用不再局限于传统的分析领域,而是利用了其实时在线、能够远距离检测等特点开辟了新的应用领域,如太空探索、深海探测、远距离爆炸物检测、军事领域、原位分析等^[77-81]。其中,2012 年,美国国家航空航天局(NASA)在“好奇号”火星探测车上安装的 Chem-Cam 系统便采用了 LIBS 技术,并利用 LIBS 技术远距离探测了火星土壤物质的组分^[82]。Moros 等^[83]利用 LIBS-Raman 光谱技术检测了 20 m 远处的爆炸物。DeLucia 等^[84]报道了 LIBS 技术在反恐方面的应用。利用 LIBS 技术探测并分析了炸药、地雷和生化武器的光谱。Guirado 等^[85]利用一种新型远程激光诱导击穿光谱系统对水下沉船中材料的成分进行了在线原位分析。特别值得一提的是,王海舟院士带领的研究团队将 LIBS 技术引入原位统计分布分析,进一步发展了 LIBS 技术的应用。李冬玲等^[86]将 LIBS 技术用于原位统计分布分析,对 $\phi 12$ mm 77B 盘条的横截面和纵截面进行了成分分布研究以及对主要元素的偏析进行了统计定量分析,并结合其微观组织对不同元素的分布规律进行了探讨。屈华阳等^[87-88]利用 LIBSOPA-100 激光光谱原位统计

分布分析仪对汽车板表面线状缺陷、表面划痕缺陷进行分析和判断。

另外,近年来,LIBS 技术在工业在线分析领域中受到了格外的关注。Asimellis 等^[89]报道了一种基于 LIBS 技术在线现场检测磷矿石品质的实用方法。利用该方法能够有效的区分富矿和贫矿,对磷矿工业进行实时在线选矿提供了一种有效的手段。Sturm 等^[90]利用 LIBS 技术对钢铁工业中的高温炉渣进行了在线检测。在检测的过程中,装有炉渣的运输机只做短暂停留,并且只能在几米外进行快速检测。这体现出了 LIBS 技术的巨大优势及其在工业在线分析领域中的应用潜能。Garcia 等^[91]利用 LIBS 技术在 10 余米距离之外对冶金炉内的高温溶液成分进行在线分析。Gaft 等^[92]研发出了工业用的 LIBS 在线分析系统并在野外的条件下成功地对传送带上的磷矿石和煤块进行了在线分析。LIBS 表层分析结果基本能够反映矿物的组成,其检出限和正确度都较好。研究表明,LIBS 在线分析系统在目前的冶金工业在线分析中是有力的竞争者。Martin 等^[93]通过对核材料中的 Sr、Ce、Cs 进行分析,表明 LIBS 技术适用于核工业中核材料的在线原位分析。Sun 等^[94]研究了基于激光诱导击穿光谱的钢液成分在线分析的原型设备,利用该设备测定了钢液中的 Cr、Ni、Si 和 Mn,研究了钢温度对不同光谱线强度的影响,并成功地实时监测出组分浓度的变化。Noll 等^[95]利用 LIBS 技术已经制造出了能够用于现场的流水线检测装置,该装置能够自动分析钢的成分,从而能够快速地对成品进行等级分类。Blevins 等^[96]将 LIBS 技术现场应用于工业高温燃烧环境中去检测了燃烧产物的组分,检测的元素包括 Na、K、Ca、Mg、C、B、Si、Mn、Al、Fe、Rb、Cl 和 Ti。Vieitez 等^[97]利用 LIBS 技术对炼钢废料中的金属元素进行在线检测,并根据检测到 Cu 的浓度来选取适合钢厂再循环利用的原料。Whitehouse 等^[98]设计了一种新颖的光纤光谱测量系统,采用 75 m 长的 LIBS 光纤探头对核电站内奥氏体不锈钢中的 Cu 质量分数进行实时在线检测。陈兴龙等^[99]利用 LIBS 技术结合偏最小二乘回归模型对炉渣中的 CaO、MgO、Al₂O₃ 和 Fe 进行了定量分析。预测结果的平均相对误差分别为 4.7%、11.5%、17.9%和 12.5%。结果表明,激光诱导击穿光谱结合偏最小二乘回归方法可实现炉渣成分实时在线检测。此外,比利时冶金研发中心则研发了一种能够在线连续监控高炉流道中铁水和炉渣的化学组成和

温度的传感器,这种传感器,旨在以最低的维护成本和最少的人工运行^[100-101]。

LIBS 技术之所以在工业在线分析领域中受到格外的关注,是因为基于工业分析这一独特领域,所追求的是在最短的时间内产生最大的经济效益。因此,相比于其他应用领域,其最急需一种能够进行实时在线分析的技术,而 LIBS 正是这样的一门技术。LIBS 具有简单快速、无需样品准备、可实时在线远距离分析多种元素等特点,使其在工业分析中能够迅速完成检测或及时地反应生产中的问题,然后进行工艺调整等,这不仅节约了送样到实验室进行检测的来回时间,还节约了运输成本,提高了生产效益。这对于只能在实验室进行分析检测的传统分析方法来说是无法做到的。

4 展望

LIBS 技术从诞生到现在,在短短的几十年里已经取得了很大的发展,并且被应用于环境监测、食品安全及工业分析等诸多领域。但是 LIBS 分析结果的可重复性、稳定性以及精度都还有待提高。为了提高分析结果的可靠性,研究人员做了大量的工作,研究了各种数据处理方法,也取得了一些进展,但是要实现准确的测量,目前,依然还没有一个非常有效的普遍适用的方法。因此,在今后的研究中发展一种可靠的、有效的以及普遍适用的数据处理方法是必要的。此外,LIBS 技术能够用于工业实时在线分析,这体现出了其独特优势,相信今后的研究中会更多的朝向于这方面的发展。为了迎合实时在线远距离的原位测量,仪器精密化、小型化、便携化也是今后发展的必然趋势。尽管在应用研究方面已有作者在一些领域进行了探索,但真正应用于实际的案例还不多,随着 LIBS 仪器和技术的发展,应用技术也必将成为研究的热点之一。

参考文献:

[1] Gaudiuso R, Dell'Aglio M, Pascale O D, et al. Laser induced breakdown spectroscopy for elemental analysis in environmental, cultural heritage and space applications; a review of methods and results[J]. Sensors, 2010, 10(8): 7434-7468.

[2] Hahn D 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] 王阳恩. 激光诱导击穿光谱法测定玩具油漆表面铅含量[J]. 冶金分析, 2013, 33(12): 34-38.
WANG Yang-en. Determination of lead in paint surface of toy by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(12): 34-38.

[4] 汪家升, 陆运章, 李威霖, 等. 激光诱导击穿光谱技术分析岩石和煤样品[J]. 冶金分析, 2009, 29(1): 30-34.
WANG Jia-sheng, LU Yun-zhang, LI Wei-lin, et al. Laser-induced breakdown spectroscopic technique for analyzing rock and coal samples[J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(1): 30-34.

[5] 侯冠宇, 王平, 佟存柱. 激光诱导击穿光谱技术及应用研究进展[J]. 中国光学, 2013, 6(4): 490-500.
HOU Guan-yu, WANG Ping, TONG Cun-zhu, et al. Progress in laser-induced breakdown spectroscopy and its applications[J]. Chinese Optics, 2013, 6(4): 490-500.

[6] 马艺闻, 杜振辉, 孟繁莉, 等. 激光诱导击穿光谱技术应用动态[J]. 分析仪器, 2010(3): 9-14.
MA Yi-wen, DU Zhen-hui, MENG Fan-li, et al. Situation of applications of laser-induced breakdown spectrometry[J]. Analytical Instrumentation, 2010(3): 9-14.

[7] Brech F, Cross L. Optical microemission stimulated by a ruby laser[J]. Appl. Spectrosc., 1962, 16(2): 59-64.

[8] Debras-Guedon J, Liodec N. De l'utilisation du faisceau d'un amplificateur a ondes lumineuses par emission induite de rayonnement (laser a rubis), comme source energetique pour l'excitation des spectres d'emission des elements[J]. C. R. Acad. Sci., 1963, 257(12): 3336-3339.

[9] Maker P D, Terhune R W, Savage C M. Optical third harmonic generation[J]. Quantum Electronics, 1964, 1: 1559.

[10] Runge E F, Minck R W, Bryan F R. Spectrochemical analysis using a pulsed laser source[J]. Spectrochimica acta, 1964, 20(4): 733-736.

[11] Radziemski L J, Loree T R, Cremers D A, et al. Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols[J]. Analytical Chemistry, 1983, 55(8): 1246-1252.

[12] Cremers D A, Radziemski L J, Loree T R. Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark[J]. Applied Spectroscopy, 1984, 38(5): 721-729.

[13] Cheng E A P, Fraser R D, Eden J G. Detection of trace concentrations of column III and V hydrides by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 1991, 45(6): 949-952.

[14] Neuhauser R E, Panne U, Niessner R. Laser-induced plasma spectroscopy (LIPS): a versatile tool for monitoring heavy metal aerosols[J]. Analytica Chimica Acta, 1999, 392(1): 47-54.

[15] Arca G, Ciucci A, Palleschi V, et al. Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy

- copy technique[J]. *Applied Spectroscopy*,1997,51(8): 1102-1105.
- [16] Aragon C, Aguilera J A, Campos J. Determination of carbon content in molten steel using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 1993,47(5):606-608.
- [17] Knopp R, Scherbaum F J, Kim J I. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*,1996,355(1):16-20.
- [18] Aguilera J A, Aragon C, Campos J. Determination of carbon content in steel using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*,1992,46(9): 1382-1387.
- [19] Grant K J, Paul G L, O'Neill J A. Quantitative elemental analysis of iron ore by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*,1991,45(4):701-705.
- [20] Ciucci A, Corsi M, Palleschi V, et al. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*,1999,53(8): 960-964.
- [21] 王卿,谭娟,吴健,等.激光诱导击穿光谱技术在环境领域中的应用动态[J].*中国环境监测*,2015,31(3):123-131.
WANG Qing, TAN Juan, WU Jian, et al. Application progress of laser induced breakdown spectroscopy in the field of environment[J]. *Environmental Monitoring in China*,2015,31(3):123-131.
- [22] 邵妍,张艳波,高勋,等.激光诱导击穿光谱技术的研究与应用新进展[J].*光谱学与光谱分析*,2013,33(10): 2593-2598.
SHAO Yan, ZHANG Yan-bo, GAO Xun, et al. Latest research on and applications progress in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*,2013,33(10):2593-2598.
- [23] Liu Y, Baudelet M, Richardson M. Elemental analysis by microwave-assisted laser-induced breakdown spectroscopy: Evaluation on ceramics[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,2010,25(8):1316-1323.
- [24] Xu M, Lin Q, Yang G, et al. A single-beam-splitting technique combined with a calibration-free method for field-deployable applications using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(6): 4537-4546.
- [25] Li K X, Zhou W D, Shen Q M, et al. Laser ablation assisted spark induced breakdown spectroscopy on soil samples[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*,2010,25(9):1475-1481.
- [26] Laville S, Goueguel C, Loudyi H, et al. Laser-induced fluorescence detection of lead atoms in a laser-induced plasma: An experimental analytical optimization study [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009,64(4):347-353.
- [27] Wiens R C, Sharma S K, Justin T, et al. Joint analyses by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and Raman spectroscopy at stand-off distances[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular & Biomolecular Spectroscopy*,2005,61(10):2324-2334.
- [28] Li W, Huang L, Yao M, et al. Investigation of Pb in Gannan navel orange with contaminant in controlled conditions by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*,2014,81(5):850-854.
- [29] Pandhija S, Rai N K, Pathak A K, et al. Calibration curve with improved limit of detection for cadmium in soil: An approach to minimize the matrix effect in laser-induced breakdown spectroscopic analysis[J]. *Spectroscopy Letters*,2014,47(8):579-589.
- [30] 倪志波,董凤忠,陈兴龙,等.基于多粒子 LIBS 谱线的自吸收校正方法研究[J].*光谱学与光谱分析*,2014,34(9):2523-2528.
NI Zhi-bo, DONG Feng-zhong, CHEN Xing-long, et al. Research on algorithm for self-Absorption correction based on multi-particles LIBS spectra[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*,2014,34(9):2523-2528.
- [31] Burger M, Skočič M, Bukvić S. Study of self-absorption in laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*,2014,101: 51-56.
- [32] 陈金忠,王敬,马瑞玲,等.纳秒激光诱导等离子体发射光谱中的自吸收效应[J].*强激光与粒子束*,2015,27(1):111-116.
CHEN Jin-zhong, WANG Jing, MA Rui-ling, et al. Self-absorption effect in nanosecond laser induced plasma emission spectrum[J]. *High Power Laser and Particle Beams*,2015,27(1):111-116.
- [33] Kasem M A, Gonzalez J J, Russo R E, et al. Effect of the wavelength on laser induced breakdown spectrometric analysis of archaeological bone[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*,2014,101:26-31.
- [34] 王琦,陈兴龙,王静鸽,等.影响激光诱导等离子体稳定性的因素研究[J].*光学学报*,2014,34(6):306-311.
WANG Qi, CHEN Xing-long, WAN Jing-ge, et al. Research on factors affecting the stability of laser-induced plasmas[J]. *Acta Optica Sinica*,2014,34(6):306-311.
- [35] SHAIKH Nek M, KALHORO M S, BAUG M A. 不锈钢等离子体性能的激光诱导击穿光谱法研究[J].*冶金分析*,2009,29(7):7-13.
SHAIKH Nek M, KALHORO M S, BAIG M A. Study on plasma properties of stainless steel using laser in-

- duced breakdown spectroscopy[J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(7): 7-13.
- [36] 辛勇, 孙兰香, 丛智博, 等. 激光诱导击穿光谱实验数据波动性的影响因素研究[J]. 冶金分析, 2012, 32(10): 16-20.
XIN Yong, SUN Lan-xiang, CONG Zhi-bo, et al. An experimental study on the factors causing data fluctuation of laser-induced breakdown spectrometric determination [J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(10): 16-20.
- [37] Lasheras R J, Bello-Galvez C, Rodriguez-Celis E M, et al. Discrimination of organic solid materials by LIBS using methods of correlation and normalized coordinates [J]. Journal of Hazardous Materials, 2011, 192(2): 704-713.
- [38] Ding Y, Tian D, Li C, et al. Design and development of a miniature digital delay generator for laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Instrumentation Science & Technology, 2015, 43(1): 115-124.
- [39] KONDO Hiroyuki. 固态和液态钢的激光诱导等离子体比较[J]. 冶金分析, 2013, 33(5): 1-5.
KONDO Hiroyuki. Comparison between the plasmas induced by laser on solid and molten steels [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(5): 1-5.
- [40] 王阳恩. 延迟时间对灰岩中镍元素激光诱导击穿光谱强度的影响[J]. 冶金分析, 2013, 33(11): 1-5.
WANG Yang-en. Influence of delay time on laser-induced breakdown spectroscopy intensity of nickel in limestone [J]. Metallurgical Analysis, 2013, 33(11): 1-5.
- [41] Jiang X, Hayden P, Costello J T, et al. Double-pulse laser induced breakdown spectroscopy with ambient gas in the vacuum ultraviolet; Optimization of parameters for detection of carbon and sulfur in steel [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 101: 106-113.
- [42] Tavassoli S H, Gragossian A. Effect of sample temperature on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Optics & Laser Technology, 2009, 41(4): 481-485.
- [43] 郑贤锋, 唐晓闫, 凤尔银, 等. 缓冲气体对激光等离子体光谱特性影响的实验研究 [J]. 原子与分子物理学报, 2002, 19(3): 267-271.
ZHENG Xian-feng, TANG Xiao-shuan, FENG Er-yin, et al. An investigation on the property of the laser-produced plasma under the buffer gas [J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2002, 19(3): 267-271.
- [44] Sun Q, Tran M, Smith B W, et al. Zinc analysis in human skin by laser induced-breakdown spectroscopy [J]. Talanta, 2000, 52(2): 293-300.
- [45] Bilge G, Boyacı İ H, Eseller K E, et al. Analysis of bakery products by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Food Chemistry, 2015, 181: 186-190.
- [46] 丛智博, 孙兰香, 辛勇, 等. 激光诱导击穿光谱法测定铝合金中铁铜硅 [J]. 冶金分析, 2011, 31(4): 9-13.
CONG Zhi-bo, SUN Lan-xiang, XIN-Yong, et al. Determination of iron, copper and silicon in aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(4): 9-13.
- [47] 陈凯, 陆继东. 复混肥中钾含量的激光诱导击穿光谱分析 [J]. 强激光与粒子束, 2011, 23(2): 293-297.
CHEN Kai, LU Ji-dong. Determination of potassium concentrations in compound fertilizer with laser induced breakdown spectroscopy [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2011, 23(2): 293-297.
- [48] Ferreira E C, Milori D M B P, Ferreira E J, et al. Artificial neural network for Cu quantitative determination in soil using a portable laser induced breakdown spectroscopy system [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008, 63(10): 1216-1220.
- [49] El Haddad J, Bruyere D, Ismaël A, et al. Application of a series of artificial neural networks to on-site quantitative analysis of lead into real soil samples by laser induced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 97: 57-64.
- [50] Sirven J B, Bousquet B, Canioni L, et al. Qualitative and quantitative investigation of chromium-polluted soils by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neural networks analysis [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2006, 385(2): 256-262.
- [51] Quarles C D, Gonzalez J J, East L J, et al. Fluorine analysis using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 29(7): 1238-1242.
- [52] Zhang T, Wu S, Dong J, et al. Quantitative and classification analysis of slag samples by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with support vector machine (SVM) and partial least square (PLS) methods [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(2): 368-374.
- [53] 徐媛, 姚明印, 刘木华. 激光诱导击穿光谱检测牛奶中的 Na 元素 [J]. 光电子·激光, 2013, 24(5): 1032-1036.
XU Yuan, YAO Ming-yin, LIU Mu-hua. Determination of Na in milk samples by laser induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Optoelectronics · Laser, 2013, 24(5): 1032-1036.
- [54] Gonzaga F B, Pasquini C. A compact and low cost laser induced breakdown spectroscopic system: Application for simultaneous determination of chromium and nickel in steel using multivariate calibration [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 69(2): 20-24.
- [55] Shirvani-Mahdavi H, Shoursheini S Z, Gholami H, et al. Calibration-free laser-induced plasma analysis of a

- metallic alloy with self-absorption correction[J]. Applied Physics B,2014,117(3):823-832.
- [56] 涂彩,袁心强.应用激光诱导离解光谱自由定标法测定黄金首饰成分初探[J].宝石和宝石学杂志,2011,13(4):1-6.
TU Cai,YUAN Xin-qiang. A tentative analysis of calibration free-laser-induced breakdown spectroscopy for quality inspection of gold jewelry[J]. Journal of Gems and Gemmology,2011,13(4):1-6.
- [57] Anzano J,Sangüesa S,Casas-González J, et al. Analysis of Roman-Hispanic archaeological ceramics using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Analytical Letters,2015,48(10):1638-1643.
- [58] 方丽,赵南京,孟德硕,等.激光诱导击穿光谱结合标准加入法定量分析未知样品中铅含量[J].光谱学与光谱分析,2015,35(1):208-211.
FANG Li,ZHAO Nan-jing,MENG De-shuo, et al. Analysis of lead in unknown sample based on the standard addition method using laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015,35(1):208-211.
- [59] Maury C,Sirven J B,Tabarant M, et al. Analysis of liquid sodium purity by laser-induced breakdown spectroscopy. Modeling and correction of signal fluctuation prior to quantitation of trace elements [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy,2013, 82:28-35.
- [60] Yao S, Shen Y, Yin K, et al. Rapidly measuring unburned carbon in fly ash using molecular CN by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Energy & Fuels, 2015,29(2):1257-1263.
- [61] 董美蓉,陆继东,姚顺春,等.基于多元定标法的煤粉碳元素 LIBS 定量分析[J].工程热物理学报,2012,33(1):175-179.
DONG Mei-rong, LU Ji-dong, YAO Shun-chun, et al. Quantitative analysis of carbon content in coal with multivariate calibration by LIBS[J]. Journal of Engineering Thermophysics,2012,33(1):175-179.
- [62] 陈添兵,姚明印,刘木华,等.基于多元定标法的脐橙 Pb 元素激光诱导击穿光谱定量分析[J].物理学报,2014,63(10):104213-104213.
CHEN Tian-bing,YAO Ming-yin, LIU Mu-hua, et al. Quantitative analysis of laser induced breakdown spectroscopy of Pb in navel orange based on multivariate calibration [J]. Acta Physica Sinica, 2014, 63 (10): 104213-104213.
- [63] Hussain T,Gondal M A. Monitoring and assessment of toxic metals in Gulf War oil spill contaminated soil using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Environmental Monitoring and Assessment, 2008, 136 (1-3):391-399.
- [64] 张颖,张大成,马新文,等.基于激光诱导击穿光谱技术定量分析食用明胶中的铬元素[J].物理学报,2014,63(14):145202-145202.
ZHANG Ying,ZHANG Da-cheng,MA Xin-wen, et al. Quantitative analysis of chromium in edible gelatin by using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Acta Physica Sinica,2014,63(14):145202-145202.
- [65] 陈钰琦,磨俊宇,周奇,等.银饰品中铜杂质含量的激光剥离-激光诱导击穿光谱定量分析[J].光谱学与光谱分析,2015, 35(3):782-786.
CHEN Yu-qi, MO Jun-yu, ZHOU Qi, et al. Quantitative analysis of copper impurity in silver jewellery by laser-ablation laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35 (3): 782-786.
- [66] 张天龙,吴珊,汤宏胜,等.化学计量学在激光诱导击穿光谱分析中的研究进展[J].分析化学,2015,43(6):939-948.
ZHANG Tian-long,WU Shan,TANG Hong-sheng, et al. Progress of chemometrics in laser-induced breakdown spectroscopic analysis[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry,2015,43(6):939-948.
- [67] Maiman T H. Stimulated optical radiation in ruby[J]. Nature,1960,187(4736):493-494.
- [68] 于云德.固态和熔融碳钢中多元素 LIBS 测量实验研究[D].合肥:中国科学技术大学,2015.
- [69] Yamamoto K Y,Cremers D A,Ferris M J, et al. Detection of metals in the environment using a portable laser-induced breakdown spectroscopy instrument [J]. Applied Spectroscopy,1996,50(2):222-233.
- [70] Roux C P M,Rakovský J,Musset O, et al. In situ laser induced breakdown spectroscopy as a tool to discriminate volcanic rocks and magmatic series, Iceland[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2015,103:63-69.
- [71] Mohamed W T Y. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable echelle spectrometer with ICCD camera [J]. Optics & Laser Technology,2008,40(1):30-38.
- [72] Zeng Q,Guo L,Li X, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy using laser pulses delivered by optical fibers for analyzing Mn and Ti elements in pig iron[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30 (2):403-409.
- [73] Cunat J,Fortes F J,Laserna J J. Real time and in situ determination of lead in road sediments using a man-portable laser-induced breakdown spectroscopy analyzer [J]. Analytica Chimica Acta,2009(1):38-42.
- [74] Lopez-Moreno C,Smith B W,Gornushkin I B, et al. Quantitative analysis of low-alloy steel by microchip laser induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry,2005,20(6):552-556.

- [75] Yamamoto K Y, Cremers D A, Foster L E, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of solids using a long-pulse (150 ns) Q-switched Nd: YAG laser [J]. *Applied Spectroscopy*, 2005, 59(9): 1082-1097.
- [76] Harmon R S, DeLucia Jr F C, LaPointe A, et al. LIBS for landmine detection and discrimination [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, 385(6): 1140-1148.
- [77] Stipe C B, Guevara E, Brown J, et al. Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy of potassium for in-situ geochronology on Mars [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 70: 45-50.
- [78] Fortes F J, Laserna J J. The development of fieldable laser-induced breakdown spectrometer: No limits on the horizon [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(12): 975-990.
- [79] Stearns J A, McElman S E, Dodd J A. Identification of vapor-phase chemical warfare agent simulants and rocket fuels using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2010, 49(13): C8-C15.
- [80] Gottfried J L, De Lucia F C, Munson C A, et al. Standoff detection of chemical and biological threats using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2008, 62(4): 353-363.
- [81] Bigne B F. Laser-induced breakdown spectroscopy applications in the steel industry: Rapid analysis of segregation and decarburization [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(10): 1122-1129.
- [82] Maurice S, Wiens R C, Blaney D, et al. Overview of 100 sols of chemcam operations at Gale Crater [J]. *Egu General Assembly*, 2013, 15: 14161.
- [83] 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.
- [84] Delucia F C, Samuels A C, Harmon R S, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a promising versatile chemical sensor technology for hazardous material detection [J]. *Sensors Journal, IEEE*, 2005, 5(4): 681-689.
- [85] 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.
- [86] 李冬玲, 金呈, 马飞超, 等. 激光诱导击穿光谱原位统计分布分析法测定帘线钢盘条中的元素偏析 [J]. *冶金分析*, 2014, 34(1): 1-9.
- LI Dong-ling, JIN Cheng, MA Fei-chao, et al. Original position statistic distribution analysis combined with laser induced breakdown spectrometry for the element segregation in tire cord steel rod [J]. *Metallurgical Analysis*, 2014, 34(1): 1-9.
- [87] 屈华阳, 胡净宇, 赵雷, 等. 激光诱导击穿光谱法判断汽车板表面划痕缺陷 [J]. *冶金分析*, 2013, 33(2): 13-17.
- QU Hua-yang, HU Jing-yu, ZHAO Lei, et al. Judge of surface scratch defects on automobile steel sheets by laser induced breakdown spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, 33(2): 13-17.
- [88] 屈华阳, 胡净宇, 赵雷, 等. 激光光谱原位统计分布分析技术测定汽车板表面线状缺陷中异常元素 [J]. *冶金分析*, 2013, 33(1): 1-6.
- QU Hua-yang, HU Jing-yu, ZHAO Lei, et al. Determination of abnormal elements of linear defects of automobile body sheets by laser induced breakdown spectroscopy-original position statistic distribution analysis technique [J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, 33(1): 1-6.
- [89] Asimellis G, Giannoudakos A, Kompitsas M. Phosphate ore beneficiation via determination of phosphorus-to-silica ratios by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(12): 1253-1259.
- [90] Sturm V, Fleige R, De Kanter M, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for 24/7 automatic liquid slag analysis at a steel works [J]. *Analytical Chemistry*, 2014, 86(19): 9687-9692.
- [91] Garcia P L, Vadillo J M, Laserna J J. Real-time monitoring of high-temperature corrosion in stainless steels by open-path laser-induced plasma spectrometry [J]. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58(11): 1347-1352.
- [92] Gaft M, Sapir-Sofer I, Modiano H, et al. Laser induced breakdown spectroscopy for bulk minerals online analyses [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(12): 1496-1503.
- [93] Martin M Z, Allman S, Brice D J, et al. Exploring laser-induced breakdown spectroscopy for nuclear materials analysis and in-situ applications [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 74-75(8): 177-183.
- [94] Sun L X, Xin Y, Cong Z B, et al. Online compositional analysis of molten steel by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 694-697(9): 1260-1266.
- [95] Noll R, Mönch I, Klein O, et al. Concept and operating performance of inspection machines for industrial use based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(7): 1070-1075.
- [96] Blevins L G, Shaddix C R, Sickafoose S M, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy at high temperatures in industrial boilers and furnaces [J]. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6107-6118.
- [97] Vieitez M O, Hedberg J, Launila O, et al. Elemental a-

- analysis of steel scrap metals and minerals by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005, 60(7): 920-925.
- [98] 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.
- [99] 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): 930002-0930002.
- 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): 930002-0930002.
- [100] MATHY, MONFORT G, VANDERHEYDEN B, 等. 激光诱导击穿光谱法连续测定高炉流道中的组分和温度[J]. 冶金分析, 2011, 31(10): 21-23.
- MATHY, MONFORT G, VANDERHEYDEN B, et al. Measurement of composition and temperature in blast furnace runners by using laser induced breakdown spectroscopy [J]. Metallurgical Analysis, 2011, 31(10): 21-23.
- [101] MONFORT Guy, BELLAVIA Luigi, VANDERHERDEN Bernard, 等. 基于在线激光诱导击穿光谱监控高炉流道中铁水组成的传感器研究[J]. 冶金分析, 2012, 32(11): 6-11.
- MONFORT Guy, BELLAVIA Luigi, VANDERHERDEN Bernard, et al. Development of an on-line LIBS-based sensor for monitoring the metal composition in the blast furnace runners [J]. Metallurgical Analysis, 2012, 32(11): 6-11.

Progress in laser induced breakdown spectroscopy

SHEN Gui-hua¹, LI Hua-chang^{*2}, SHI Ye-hong²

(1. College of Chemistry and Biology Engineering, Guilin University of Technology, Guilin 541004, China;

2. Sub-institute of Analytical Chemistry, Beijing General Research Institute of Mining and Metallurgy, Beijing 100044, China)

Abstract: The laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is a new analysis approach which is rapidly developed in recent years. Its development attracts much attention. In this paper, the development of LIBS technology, the development of equipments and the application were reviewed. In terms of LIBS technology, the development history, the technical improvement and the data treatment method were summarized. In terms of equipments, the development status of instruments at home and abroad was introduced. The research progress in portable instruments was mainly discussed. In terms of application, the application of LIBS technology in various fields especially in industrial on-line analysis was introduced. Finally, the development tendency of LIBS technology in future was also prospected.

Key words: laser induced breakdown spectroscopy (LIBS); technology; instrument; application