

文章编号 1004-924X(2024)13-2052-09

不同延时条件下基于激光诱导击穿光谱的 烧结混合料定量检测

秦云鹏, 隋明达, 魏自浩, 薛世龙, 卢 渊, 田 野, 郭金家*
(中国海洋大学 信息科学与工程学部, 山东 青岛 266100)

摘要: 烧结混合料是烧结工艺中极为重要的一环, 其成分检测的准确性直接影响烧结过程, 激光诱导击穿光谱技术通过激光光谱分析烧结混合料中的元素成分和含量, 实时性好, 但定量检测效果相比于其他实验室方法仍有差距。研发了一套遥测激光诱导击穿光谱装置, 并应用于烧结混合料成分检测, 采用 PLSR 与 PCA 相结合的方法对烧结混合料中 TFe, CaO, SiO₂, MgO 进行定量检测。通过对 1.28 μ s 和 5 μ s 不同延时的光谱数据计算发现, 不同物质在不同探测延时条件下 R^2 有着明显差异, 对于 SiO₂ 和 MgO 这两种浓度相对较低的物质, 采用较小的 1.28 μ s 探测延时, R^2 分别达到了 0.937 和 0.985, 而浓度相对较高的 TFe, CaO 则采用更大的 5 μ s 探测延时效果更好, 较采用 1.28 μ s 延时, TFe 定量结果的 R^2 从 0.903 提高到 0.987, CaO 的 R^2 也从 0.816 提高到 0.980。针对不同物质采用不同探测延时的方法显著提高了检测准确性, 简化了检测流程, 对烧结工艺起到指导作用。

关键词: 遥感测量; 激光诱导击穿光谱; 烧结混合料; 偏最小二乘法; 延时变化

中图分类号: O433.4; TF521 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/OPE.20243213.2052

Quantitative detection of sintered mixed materials using LIBS under different delay conditions

QIN Yunpeng, SUI Mingda, WEI Zihao, XUE Shilong, LU Yuan, TIAN Ye, GUO Jinjia*

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

* Corresponding author, E-mail: optiscs@ouc.edu.cn

Abstract: Sintered mixed materials are essential to the sintering process, and the precision of their component detection significantly influences outcomes. LIBS technology utilizes laser spectroscopy to analyze the elemental composition and concentration of these materials, offering real-time data. However, its quantitative detection capabilities still fall short compared to other laboratory methods. This study introduced a remote sensing LIBS device for detecting components in sintered mixed materials. By combining Partial Least Squares Regression (PLSR) and Principal Component Analysis (PCA), it quantitatively assessed TFe, CaO, SiO₂, and MgO concentrations. Analysis of spectral data with delay times of 1.28 μ s and 5 μ s showed notable differences in R^2 values for various substances. For low-concentration SiO₂ and MgO, the

收稿日期: 2024-03-12; 修订日期: 2024-04-19.

基金项目: 山东省崂山实验室专项基金资助项目 (No. LSKJ202203603); 国家重点研发计划资助项目 (No. 2023YFC2811700); 山东省自然科学基金资助项目 (No. ZR2020MF123, No. ZR2023YQ059); 国家自然科学基金资助项目 (No. 12174359)

1.28 μs delay yielded R^2 values of 0.937 and 0.985, respectively. Conversely, a 5 μs delay produced better results for higher concentrations, with TFe's R^2 increasing from 0.903 to 0.987 and CaO's from 0.816 to 0.980. This approach enhanced detection accuracy by utilizing optimal delay times for different substances, streamlining the detection process and providing valuable insights for the sintering process.

Key words: remote sensing observation; laser induced breakdown spectroscopy (LIBS); sintering mix; partial least squares regression (PLSR); time-delayed change

1 引言

烧结矿作为高炉炼铁的重要原料,在高炉炉料中质量分数通常超过 70%,烧结矿由各种含铁原料、辅料,以及按工艺要求配以适量的燃料和熔剂烧结而成^[1]。目前,烧结矿的常规分析技术包括原子吸收光谱法(AAS)^[2]、X射线荧光光谱法(XRF)^[3]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[4]、瞬发伽马射线中子活化分析(PG-NAA)技术^[5]和激光诱导击穿光谱(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)等。其中,ICP-AES和AAS虽然分析精度高,但均需复杂的样品制备过程和较长的分析时间,无法实现现场的原位实时检测^[6]。PGNAA技术具有较好的穿透性,但设备体积较大、成本较高,同时辐射防护要求高,限制了其应用推广。XRF是冶金企业对烧结矿进行分析最常用的方法,与ICP-AES和AAS相比,XRF的分析周期更短,分析成本更低,但样品制备仍需 1~2 h,不适用于分析原子序数小于 12 的轻元素,同时也不支持远程检测^[7]。

LIBS是一种基于原子发射光谱的化学成分分析技术,具有快速、多元素分析、无需复杂的样品预处理和可遥测等特点^[8-11],在工业领域有着广泛的应用^[12-17]。LIBS技术应用于烧结矿原料的定量分析也有很多报道,杨光等^[18]使用随机森林(RF)模型定量检测烧结矿的成分,其采用检测延时为 3 μs , Si, Ca, Mg, Al 的 R^2 分别为 0.881, 0.903, 0.979 和 0.925。丁宇等^[19]将 LIBS 技术与 K-ELM 算法相结合,对烧结矿中 TFe, SiO₂, CaO 含量进行定量分析,采集延时为 3 μs , R^2 分别达到 0.946, 0.972 4 和 0.952。高源^[20]等将 LIBS 技术与 PLSR 相结合,采用岭回归模型对光谱进行筛选,并校正水分影响,实现对烧结混合料的 Fe, Ca, Mg, Si 元素的定量检测, R^2 分别达到 0.96, 0.96, 0.93, 0.70。此外,赵尚勇^[21]、赵文雅^[22]等都对此开展了研究。上述工作有效推动

了 LIBS 技术在烧结检测方面的应用,但从探测延时来说,对不同元素均采用相同的探测延时进行采集。烧结矿中含有多种元素,不同元素之间浓度差别比较大, Ca, Fe 元素在混合料中含量较多,光谱的时间特征与 Si, Mg 这些含量较少的元素明显不同。袁梦甜等^[23]对于不同元素随着探测延时变化进行了研究,发现其定标曲线的 R^2 变化规律存在明显的不同, Scott^[24]、吴鼎等^[25]的研究结果也得到了类似的结论。受此启发,本文对遥测 LIBS 在烧结混合料中不同元素在不同延时条件下的定量效果进行了研究,有效提高了检测准确性。

2 实验

2.1 实验系统

本文使用自主研制的遥测 LIBS 系统进行实验,其主要结构如图 1 所示。该系统选用 Nd:YAG 调 Q 脉冲激光器,波长为 1 064 nm,脉宽为 10 ns,最大能量为 40 mJ,最高频率为 20 Hz。整体遥测结构采用开放路径式光路结构,为提高系统整体的可靠性,光路采用共轴式结构。激光束由凹透镜 ($F=-40$ mm) 与双胶合透镜 ($F=75$ mm) 组成伽利略式望远镜结构的透镜组整

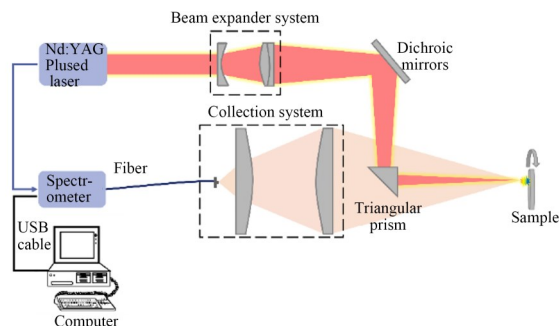


图 1 遥测 LIBS 系统光路示意图

Fig. 1 Schematic diagram of optical path of remote LIBS system

形,经一个反射镜和一个三角棱镜聚焦在样品表面。通过调节两透镜间距,可在 0.4~1.6 m 内调节激光焦点。等离子体发出的光通过由焦距为 $F=150$ mm,直径为 50.8 mm 的平凸透镜和 $F=100$ mm,直径为 50.8 mm 的平凸透镜组成的开普勒式望远镜系统收集。由于采用透射式望远镜收集结构,整体遥测 LIBS 系统体积较小,设备尺寸为 300 mm×600 mm×170 mm。与一般的遥测 LIBS 系统不同,该设备充分利用透射式望远镜所带来的色差实现“光谱分布均衡化”,通过调节收集透镜的位置选择合适的光谱收集范围,抑制可见光波段的高浓度元素光谱强度,相对增强紫外波段的光谱信号。收集的光通过光纤束耦合到光纤光谱仪。光纤光谱仪采用爱万提斯四通道光谱仪(AvaSpec-ULS2048-USB2),光谱分辨率为 0.1 nm,光谱波长为 200~837 nm,最小延时为 1.28 μ s。本文所提的延时均为从激光出射到光谱仪开始测量之间的时间间隔。

2.2 样品制备与光谱采集

样品从生产线上直接采集,共进行 70 次取样。为使样品更具代表性,每次均将从实际生产线上取得的样品等量分为两份,一份不做任何处理,另一份加入混合料中的物质,如轻烧白云石、生石灰以及矿石等。对所取样品进行干燥、研磨、破碎,获得大约为 200 目的均匀粉末状样品,并平均分为二份,一部分样品送至成分化验室熔融处理后采用 X 射线荧光光谱(XRF)进行分析作为标准,另一部分采用压片处理后制备为 LIBS 探测样品。本文共采用 140 个不同的烧结混合料样品,图 2 为制备样品用 LIBS 测量后的照片。



图 2 烧结混合料 LIBS 检测后样品

Fig. 2 Sample of sintered mix after LIBS test

3 结果与讨论

3.1 光谱特征

烧结生产过程中关注 TFe、CaO、SiO₂、MgO 等物质成分的含量。其中,TFe 代表其中全部铁元素含量的总和,可以通过光谱中 Fe 元素光谱直接反演,在烧结混合料中 Si、Ca、Mg 这些元素都是以稳定的氧化物形式存在,即以 CaO、SiO₂、MgO 的形式存在,其含量可以通过对应元素含量推算获得。

烧结混合料的典型光谱如图 3 所示,基于 NIST 原子光谱数据库确定了主要元素对应的特征谱线。可以看出,这几种主要元素对应的谱线特征有明显的不同,Mg 与 Si 的谱线强度相对较弱且谱线数量较少,Fe 元素的谱线相对较多,Ca 元素的谱线强度明显高于其他元素,易出现饱和。

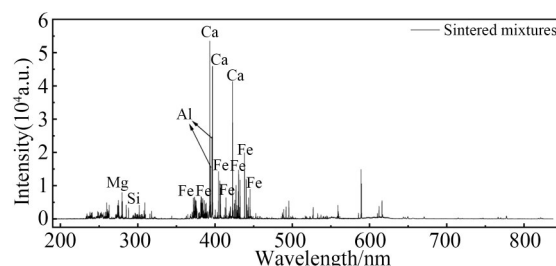


图 3 烧结混合料典型光谱

Fig. 3 Typical spectrogram of sintered mix

随机选取 100 个样品的光谱信号作为训练集,其余 40 个样品的光谱信号作为验证集。为了尽可能减少样品不同位置的不均匀性对样品检测的影响,更好地提高 LIBS 测量结果的稳定性,划分训练集与验证集后,对每个样品获得的 800 个光谱依次进行筛选、去基线、归一化和平均处理。

3.2 不同延时条件下的定量分析

本文采用偏最小二乘法(Partial Least Squares Regression, PLSR)与主成分分析方法(Principal Component Analysis, PCA)相结合的方法。通过 PCA 对光谱数据进行降维处理,从而确定最佳主成分数,并代入到 PLSR 模型中。

对烧结混合料光谱采用 PCA 方法进行计算,确定其最佳主成分数为 15,并代入 PLSR 模

型中,选择延时为 $1.28\ \mu\text{s}$ 进行光谱采集,定量结果如图 4 所示。其中, R^2 为样品的决定系数, RMSE 是验证样品的均方根误差, ARE 为平均相对误差,具体表达式如下:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - \bar{y})^2}, \quad (1)$$

$$\text{RMSE} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^N (\hat{y}_i - y_i)^2}{N}}, \quad (2)$$

$$\text{ARE}(\%) = \frac{100}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|\hat{y}_i - y_i|}{y_i}. \quad (3)$$

图 4 中, TFe、CaO、 SiO_2 、MgO 的 R^2 分别为 0.903, 0.816, 0.937, 0.985, 其中 TFe、CaO 的定量结果相对 SiO_2 、MgO 的结果较差。TFe、CaO 作为烧结混合料中的主要物质,一般 TFe 含量在

50% 左右, CaO 在 10% 左右。通过图 3 的典型光谱信号也可以看出,对应元素的谱线强度普遍较强,部分光谱甚至会出现饱和现象。

经过分析,虽然延时较小时可以获得更高的信号强度,但是相应的等离子体的状态也更加不稳定。为了验证这一结论,采用更大的延时采集的信号进行定量计算,经过多个延时的测试,最终选择采用 $5\ \mu\text{s}$ 探测延时对所有 140 个样品重新进行了光谱采集,并按照上面的步骤重新对这些成分进行计算,结果如图 5 所示。

由图 5 可知,与 $1.28\ \mu\text{s}$ 的结果相比, $5\ \mu\text{s}$ 延时的 TFe 和 CaO 定量效果有明显的提升, TFe 的 R^2 从 0.903 提高到 0.987, CaO 的 R^2 也从 0.816 提高到 0.980。对于 SiO_2 、MgO,在更大延时条件下,其 R^2 较 $1.28\ \mu\text{s}$ 均出现不同程度的降低, SiO_2 的 R^2 从 0.937 降低至 0.646, MgO 的 R^2 从 0.985 降低至 0.860。不同成分在不同延时条件

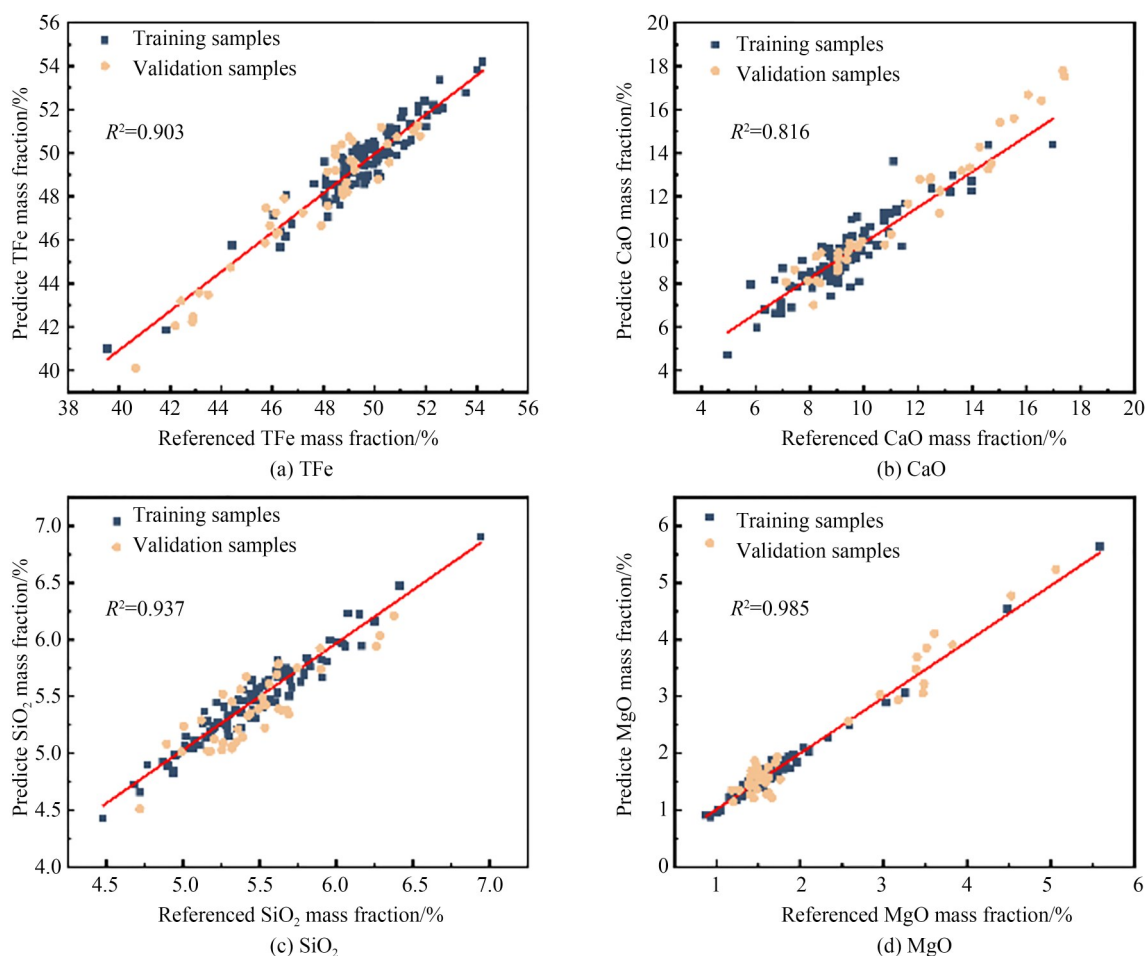


图 4 采用 $1.28\ \mu\text{s}$ 延时烧结混合料的定量分析结果

Fig. 4 Result graph of sintered mix adopting $1.28\ \mu\text{s}$ delay quantitative analysis

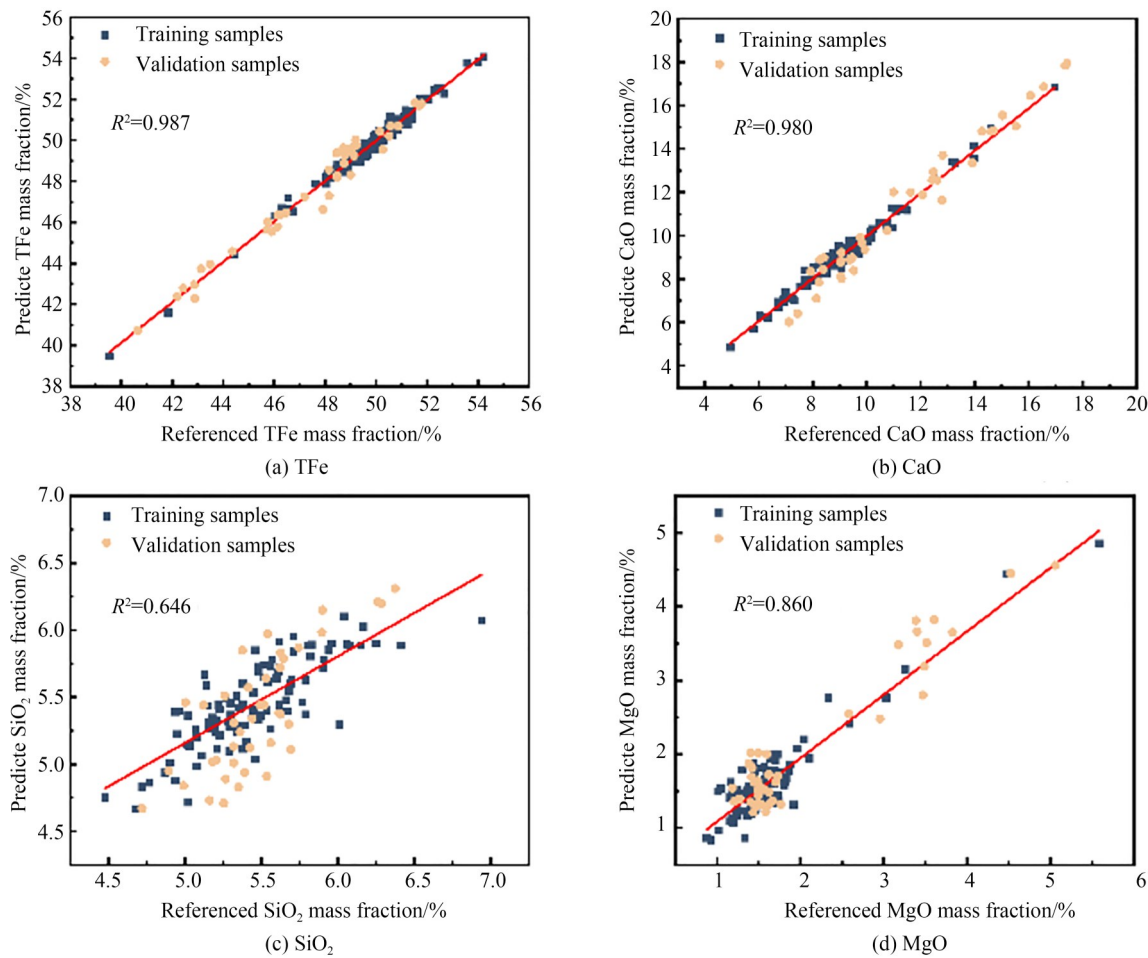


图5 采用5 μ s延时烧结混合料的定量分析结果

Fig. 5 Result graph of sintered mix adopting 5 μ s delay quantitative analysis

下的定量对比结果如表1所示。从表1可以看出,当探测延时为5 μ s时,TFe,CaO的 R^2 不仅有明显的升高,RMSE与ARE均减小,其中,ARE减小为1.28 μ s延时的1/2左右。而对于SiO₂和MgO,当探测延时为1.28 μ s时, R^2 出现了不同程度的升高,RMSE与ARE也有了不同程度的降低,这

表1 TFe,CaO,SiO₂,MgO采用1.28 μ s与5 μ s延时的定量分析结果

Tab. 1 Quantitative analysis results of TFe, CaO, SiO₂, MgO with delays of 1.28 μ s and 5 μ s

成分	1.28 μ s			5 μ s		
	R^2	RMSE	ARE/%	R^2	RMSE	ARE/%
TFe	0.903	0.896	1.501	0.987	0.243	0.817
CaO	0.816	0.635	4.637	0.980	0.196	3.269
SiO ₂	0.937	0.196	3.269	0.646	0.299	4.706
MgO	0.985	0.222	9.393	0.860	0.302	12.846

两种物质的ARE降至5 μ s延时的2/3左右。

为进一步研究不同物质在不同延迟下定量结果存在差异的原因,分别计算了Fe,Ca,Mg,Si元素对应光谱在1.28 μ s和5 μ s延时下对应的信噪比(SNR)、谱线强度、RSD以及电子温度与电子密度,所用强度均为谱线绝对强度。由于谱线展宽是与电子密度正相关的指标,因此,用谱线展宽来表示不同延时下电子密度的变化,结果如图6~图8所示。

如图6~图7所示,对于Fe元素,延时为5 μ s时较1.28 μ s时谱线强度出现了下降,信噪比下降了27%,但信号的稳定性提升明显,RSD从6.61%降低至4.25%,降低了36%。由于Fe元素的信号较强,即使在5 μ s延时条件下信噪比降低,对最终的 R^2 影响很小,而更长延时带来的稳定性提升对线性度的提升更为明显,对于Ca元

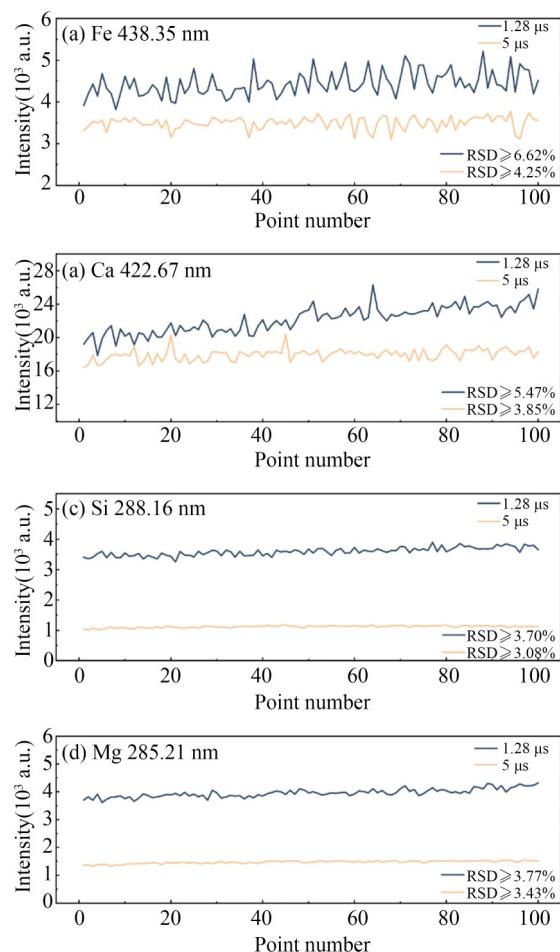


图6 Fe, Ca, Si, Mg 元素采用 1.28 μ s 和 5 μ s 延时信号 RSD 对比

Fig. 6 RSD comparison of Fe, Ca, Si, and Mg elements using 1.28 μ s and 5 μ s delayed signals

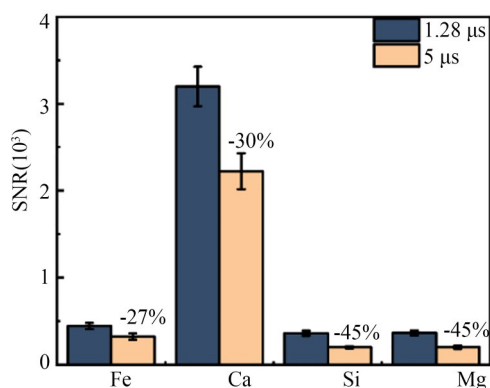


图7 Fe, Ca, Mg, Si 元素采用 1.28 μ s 和 5 μ s 的信噪比 (SNR) 对比

Fig. 7 Comparison of SNR for Fe, Ca, Mg, and Si elements with delays of 1.28 μ s and 5 μ s

素同样如此。相较于 Fe 和 Ca 元素, Mg 元素和 Si 元素在更长的延时情况下稳定性提升效果较小。由于这两种元素在混合料中含量较少, 光谱信号较弱, 延时变化前后, 光谱强度的变化明显, 1.28 μ s 比 5 μ s 时的延时信噪比提高了 45%, 因此较短延时可以更好地提升这两种物质的 R^2 。如图 8 所示, 在 1.28 μ s 时电子温度较 5 μ s 时要高, 对于一些比较难激发的元素如 Si 元素, 可以获得更好的激发效果, 此时谱线的质量更好, 从而定量效果更好。

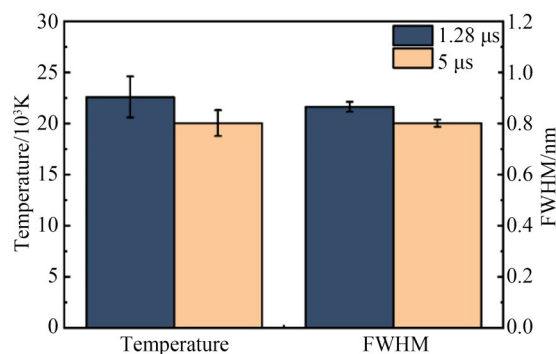


图8 1.28 μ s 和 5 μ s 延时电子温度和线宽的对比

Fig. 8 Comparison of electron temperature and FWHM with delays of 1.28 μ s and 5 μ s

进一步研究 4 种元素的跃迁规律, 如图 9 所示, Fe 和 Ca 元素对应的上能级较低, 而 Mg 元素和 Si 元素对应的上能级较高。结合 Wiens 等在研究“好奇号”号火星探测车上 ChemCam 系统的 LIBS 遥测结果时所提出的远距离测量与能级跃迁相关的理论可知, 从相对低能级跃迁的发射线能在较远距离处的强度变化较缓, 而从较高能级跃迁的发射线的强度衰减则相对较快^[26]。同时, 具有较高上跃迁能级的原子发射线需要较高的光子密度来激发这些能级^[27], 其寿命也相对较短^[28]。Mg 元素和 Si 元素上能级相对较高, 需要较高的等离子体温度才能实现激发, 同时对应谱线的寿命也相对较短, 因此, 检测中选用相对靠前的开门时间 (即延时为 1.28 μ s) 可以获得质量更好的发射谱线。Fe 和 Ca 元素对应的上能级较低, 即使其浓度与 Mg 元素和 Si 元素相近, 在相同的延时条件下, 其光

谱强度也会比 Mg 元素和 Si 元素强得多,且二者含量较高,特别是 Ca 元素,易出现饱和现象,影响光谱质量,因此,这两种元素适宜选择相对靠后的延时。另外,与延时为 1.28 μs 相比,5 μs 时谱线具有更好的稳定性。

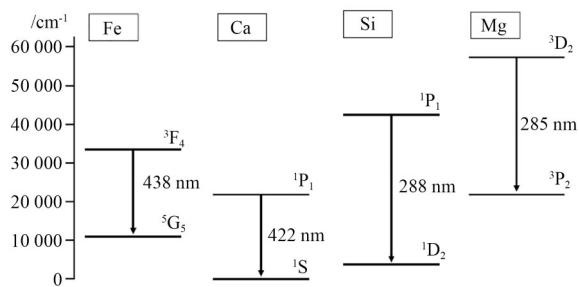


图9 Fe,Ca,Si,Mg元素的典型发射谱线跃迁能级

Fig. 9 Energy of energy levels involved in jumps of elements Fe, Ca, Si, and Mg

参考文献:

- [1] YAN C H, WANG Z M, RUAN F Q, *et al.* Classification of iron ore based on acidity and alkalinity by laser induced breakdown spectroscopy coupled with N-nearest neighbours (N_3) [J]. *Analytical Methods*, 2016, 8(32): 6216-6221.
- [2] CHATTOPADHYAY P, DATTA P, JOUHARI A K. Analysis of sintered products of iron ore fines by flame atomic absorption spectrometry using a matrix modifier [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 2001, 369(5): 407-411.
- [3] GONG B G, TIAN C, XIONG Z, *et al.* Mineral changes and trace element releases during extraction of alumina from high aluminum fly ash in Inner Mongolia, China [J]. *International Journal of Coal Geology*, 2016, 166: 96-107.
- [4] CHEN W S, LI Z, HU F L, *et al.* In-situ DRIFTS investigation on the selective catalytic reduction of NO with NH_3 over the sintered ore catalyst [J]. *Applied Surface Science*, 2018, 439: 75-81.
- [5] 赵龙. 应用中子活化技术检测烧结矿成分试验 [J]. *现代矿业*, 2018, 34(6): 249-251.
ZHAO L. Experiment on the sinter composition detection by neutron activation technology [J]. *Modern Mining*, 2018, 34(6): 249-251. (in Chinese)
- [6] ABRAITIS P K, PATTRICK R A D, KELSALL G H, *et al.* Acid leaching and dissolution of major sulphide ore minerals: processes and galvanic effects in complex systems [J]. *Mineralogical Magazine*, 2004, 68(2): 343-351.
- [7] SHAND C A, WENDLER R. Portable X-ray fluorescence analysis of mineral and organic soils and the influence of organic matter [J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2014, 143: 31-42.
- [8] CREMERS D A, CHINNI R C. Laser-induced breakdown spectroscopy—capabilities and limitations [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2009, 44(6): 457-506.
- [9] 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.
- [10] COSTA V C, AMORIM F A C, DE BABOS D V, *et al.* Direct determination of Ca, K, Mg, Na, P, S, Fe and Zn in bivalve mollusks by wavelength dispersive X-ray fluorescence (WDXRF) and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Food Chemistry*, 2019, 273: 91-98.
- [11] 何洪钰, 高智星, 何运, 等. 激光诱导等离子体光谱直接探测气溶胶中的镉元素 [J]. *光学精密工*

4 结 论

本文基于遥测 LIBS 技术,采用 PCA 与 PLSR 相结合的方法,开展了烧结混合料中 TFe, CaO, SiO_2 和 MgO 的定量检测。针对高浓度 TFe 和 CaO 在常规 1.28 μs 延时条件下定量效果欠佳的问题进行分析,发现高浓度物质在较小延时条件下更容易受等离子体状态不稳定、自吸收等因素的影响,从而影响定量结果。因此,本文根据不同浓度元素特点和定量需求,采用不同的探测延时,对低浓度的 SiO_2 , MgO 采用较小的 1.28 μs 探测延时以保证信噪比,而对于高浓度、强信号的 TFe, CaO 采用 5 μs 的探测延时,以获得更稳定的谱线。经过不同延时优化后, TFe, SiO_2 , CaO, MgO 的 R^2 分别为 0.988, 0.989, 0.943, 0.972, 均具有较好的线性,可实现烧结混合料的定量分析。

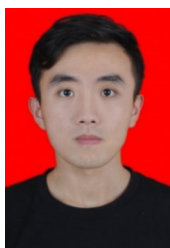
- 程, 2023, 31(19): 2827-2835.
- HE H Y, GAO ZH X, HE Y, *et al.* Direct monitoring of strontium in aerosols by laser-induced plasma spectroscopy [J]. *Optics and Precision Engineering*, 2023, 31(19): 2827-2835. (in Chinese)
- [12] TANG H S, ZHANG T L, YANG X F, *et al.* Classification of different types of slag samples by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with random forest based on variable importance (VIRF) [J]. *Analytical Methods*, 2015, 7(21): 9171-9176.
- [13] RUAN F Q, QI J, YAN C H, *et al.* Quantitative detection of harmful elements in alloy steel by LIBS technique and sequential backward selection-random forest (SBS-RF) [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32(11): 2194-2199.
- [14] MILLAR S, GOTTLIEB C, GÜNTHER T, *et al.* Chlorine determination in cement-bound materials with Laser-induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) - A review and validation [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 147: 1-8.
- [15] YANG J H, LI X M, LU H L, *et al.* An LIBS quantitative analysis method for alloy steel at high temperature based on transfer learning [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(7): 1184-1195.
- [16] LIU K, TIAN D, LI C, *et al.* A review of laser-induced breakdown spectroscopy for plastic analysis [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2019, 110: 327-334.
- [17] LIU K, TIAN D, WANG H X, *et al.* Rapid classification of plastics by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with partial least squares discrimination analysis based on variable importance (VI-PLS-DA) [J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(9): 1174-1179.
- [18] YANG G, HAN X, WANG C H, *et al.* The basicity analysis of sintered ore using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with random forest regression (RFR) [J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(36): 5365-5370.
- [19] DING Y, YAN F, YANG G, *et al.* Quantitative analysis of sinters using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with kernel-based extreme learning machine (K-ELM) [J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(9): 1074-1079.
- [20] 高源, 孙兰香, 李翔宇, 等. 基于 LIBS 在线分析烧结矿混合料成分及校正水分影响 [J]. *中国激光*, 2023, 50(19): 3788/CJL221270.
- GAO Y, SUN L X, LI X Y, *et al.* On-line analysis of sinter mixture composition and correction of moisture influence based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2023, 50(19): 3788/CJL221270. (in Chinese)
- [21] ZHAO S Y, SONG W R, ZHAO Y C, *et al.* In-situ measurement method of material ratio and chemical uniformity in sintering - pelleting operation using laser-induced breakdown spectroscopy and partial least squares regression [J]. *Microchemical Journal*, 2022, 183: 107986.
- [22] ZHAO W Y, LI C, YAN C L, *et al.* Interpretable deep learning-assisted laser-induced breakdown spectroscopy for brand classification of iron ores [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2021, 1166: 338574.
- [23] 袁梦甜, 陈光辉, 程敏佳, 等. 不同离焦量延时时间参数对激光诱导击穿光谱特征及自吸收效应的影响 [J]. *冶金分析*, 2020, 40(12): 51-58.
- YUAN M T, CHEN G H, CHENG M J, *et al.* The influence of different defocusing and delay time parameters on the characteristics of laser-induced breakdown spectroscopy and the effect of self-absorption [J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(12): 51-58. (in Chinese)
- [24] SCOTT J R, EFFENBERGER A J Jr, HATCH J J. Influence of atmospheric pressure and composition on LIBS [M]. Springer Series in Optical Sciences. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 2014: 91-116.
- [25] WU D, SUN L Y, LIU J M, *et al.* Parameter optimization of the spectral emission of laser-induced tungsten plasma for tokamak wall diagnosis at different pressures [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(6): 1159-1169.
- [26] WIENS R C, BLAZON-BROWN A J, MELIKECHI N, *et al.* Improving ChemCam LIBS long-distance elemental compositions using empirical abundance trends [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 182: 106247.
- [27] GAUTIER C, FICHET P, MENUT D, *et al.* Applications of the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in the collinear

beam geometry to the elemental analysis of different materials [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(2): 210-219.

[28] GAUTIER C, FICHET P, MENUT D, *et al.*

Main parameters influencing the double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in the collinear beam geometry [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(6): 792-804.

作者简介:



秦云鹏(1997—),男,山东潍坊人,硕士研究生,2020年于青岛大学获得学士学位,主要从事激光诱导击穿光谱的工业应用研究。E-mail: qinyunpeng@stu.ouc.edu.cn

通讯作者:



郭金家(1979—),男,山东青岛人,教授级高级工程师,博士生导师,2001年于山东师范大学获得学士学位,2004年、2012年于中国海洋大学分别获得硕士和博士学位,主要从事海洋激光探测技术的研究。E-mail: opticsc@ouc.edu.cn