

基底材料对润滑油中金属元素 LIBS 检测的影响

赵静怡, 段 皓, 蔡明洋, 李 倩, 李业秋

(沈阳理工大学 理学院, 沈阳 110159)

摘要: 润滑油中金属元素的含量和成分的变化能反映发动机的使用状态。通过对比四种基底(Al、Ni、Zn、Cu)增强下润滑油中金属元素 Ba II 455.4 nm 的激光诱导击穿光谱(LIBS)特性, 对不同基底材料的激发效果进行了评价, 并利用多元线性回归模型建立了 Ba 元素激发效果与基底元素物理特性的联系。结果表明: 第一电离能、蒸发潜热、热传导率对润滑油中金属元素的激发效果影响较小, 且呈正相关; 相对原子质量、原子序数、融化潜热、密度对润滑油中金属元素的激发效果影响较大, 且呈负相关。该结果为润滑油金属元素 LIBS 检测过程中基底材料的选择提供了依据, 并为提高金属元素检测准确率和检出限提供了一种可行性方案, 对发动机故障检测有重要意义。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 润滑油; 基底材料; 多元线性回归

中图分类号: O433.4 文献标志码: A DOI:10.3969/j.issn.1003-1251.2025.01.012

Effect of Substrate Material on LIBS Detection of Metallic Elements in Lubricating Oil

ZHAO Jingyi, DUAN Hao, CAI Mingyang, LI Qian, LI Yeqiu

(Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, China)

Abstract: The variation in the content and composition of metal elements in lubricating oil can reflect the service state of the engine. By comparing the laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) characteristics of Ba II 455.4 nm under the enhancement of four substrates (Al, Ni, Zn, Cu), the excitation effect of different substrates is evaluated. In addition, the relationship between the excitation effect of the metal element Ba and the physical features of substrates elements is built by multiple linear regression model. The result shows that the first ionization energy, the latent heat of vaporization, and the thermal conductivity have relatively little influence on the excitation of the metal element in lubricating oil and are positively correlated. And the relative atomic mass, the atomic number, the latent heat of fusion and the density have great influence on the excitation of the metal element in lubricating oil and are negatively correlated. This result provides a scientific basis for the selection of substrate materials in LIBS detection of metallic elements in lubricating oil, and a feasible scheme for improving the accuracy and detection limit of metal elements detection, which is of great significance to engine fault detection.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; lubricating oil; substrate; multiple linear regression

发动机是汽车的“心脏”,其内部有许多相互摩擦运动的金属表面,在恶劣的工况下极易发生一系列物理化学反应,造成磨损,使发动机性能下降,缩短其使用寿命,甚至造成严重事故。一般通过在气缸内壁喷涂涂层(如 FeCrBSi、NiCrBSi 等)或在润滑油中加入添加剂(如 Ca、Ba、镁磺酸盐等)来降低磨损,延长使用寿命^[1]。在发动机运行过程中,磨损的颗粒和化学腐蚀产生的可溶性金属化合物、有机物等会混入机油中,添加剂也会由于氧化、沉淀等反应被消耗,使机油中的主要成分发生变化。其中 Ba 元素是润滑油添加剂中的主要元素之一,在发动机内部高温和高剪切力环境下,Ba 元素被不断分解、消耗或沉积,其含量逐渐降低。当 Ba 元素含量过低时,润滑油的性能会受到影响,可能导致发动机磨损加剧,动力减弱^[2]。因此对润滑油中金属元素含量变化的分析可以监控发动机使用状况和机油性能,避免事故发生。

光谱分析法是目前油液元素检测的常用方法^[3],目前已知的方法有原子吸收光谱法(FAAS)、旋转盘电极原子发射光谱法(RDE2-AES)、原子荧光光谱法(AFS)^[4]、X 射线荧光光谱分析法^[5]、紫外可见分光光度法(UV2-ViS)^[6]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[7]等,而激光诱导击穿光谱技术(LIBS)具有远程测量、原位分析、实时检测、操作简单、灵敏度高、检测速度快等优势,且无需复杂的样品预处理,广泛用于金属元素和非金属元素的定性定量分析^[8]。

液体常用的 LIBS 检测方法有直接检测法、富集法、固化法^[9]、雾化法等,但对于润滑油这种黏稠且不易溶的液体,可供选择的方法非常有限。季强^[10]设计了一种微流控芯片,对润滑油中的 Cu 元素进行了定量分析。Bol'shakov 等^[11]将油液雾化,对其中的多种金属元素进行检测,获得了较低的检出限,光谱稳定性较好,但实验成本高,过程复杂。修俊山等^[12]提出了采用纯铝金属基底间接烧蚀油膜,得到了较好的检测效果,提高了烧蚀效率,Ag、Si、Ni 三种磨损金属元素的最低检测限分别为滤纸富集检出限的一半,该研究为黏稠性液体的检测提供了一种很好的方法。随后, Xiu 等^[13]利用该方法对机油中的非金属元素展开了研究,得到了不同驱动时间间隔下电机 CN 排放和 C2 排放的变化规律,将 CN/C2 的比值作为旧发动机油性能和诊断发动机状况的指标。

本文对比 Al、Zn、Cu、Ni 四种金属基底间接烧蚀下,润滑油中金属元素 Ba 的光谱特征,并结

合多元线型回归模型,找到对润滑油中金属元素的激发效果有重要影响的物理特性参数。基于不同基底的物理特性对润滑油中金属元素激发效果的影响对基底材料进行选择,为发动机的磨损状况和故障情况的监控提供有效、可靠的信息,对实现润滑油的高精度检测具有重要意义。

1 实验部分

1.1 实验设备

LIBS 装置示意图见图 1,其激光光源采用 Nd:YAG 激光器(型号 Nimma-900, Beamtech Optronic 公司),输出波长 1 064 nm、脉宽 8 ns、重复频率 1 Hz 的脉冲激光照射在 1 064 nm 全反镜上,使光路改变 90°,随后通过石英透镜(焦距 f 为 100 mm)聚焦在样品表面下约 2 mm 处,以保证样品在基底的辅助下充分烧蚀。烧蚀产生的高温等离子体辐射出的信号光被光纤采集器收集,传输到光谱仪(光栅刻痕密度为 $1\ 800\ \text{mm}^{-1}$,型号 SR-750-A-R, Andor 公司)进行分光,再由增强电荷耦合器(ICCD)(型号 Istar DH3, Andor 公司)将采集的光信号转化为电信号传输到计算机,得到各元素的光谱。

在四种不同金属基底的辅助下对润滑油中的金属元素 Ba II 455.4 nm 进行检测,每种基底采集 90 个光谱。由于油膜较薄,一次激光脉冲作用就会导致击穿位置处样品被全部消耗,为保证每次脉冲都能击穿等量的样品,又避免样品中 Ba 元素分布不均对实验结果造成影响,90 个光谱采集自不同位置。

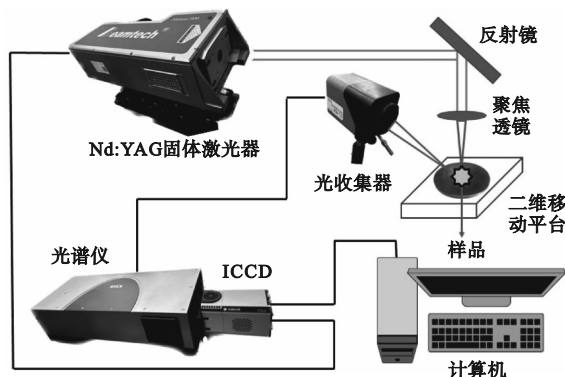


图 1 LIBS 装置示意图

Fig. 1 Diagram of the LIBS unit

1.2 样品处理

实验选用的润滑油样品来自 CONOSTAN 公司,多元素油标 S-21,其中各元素(Ag、Al、B、Ba、

Ca、Cd、Cr、Cu、Fe、Mg、Mn、Mo、Na、Ni、P、Pb、Si、Sn、Ti、V、Zn)浓度均为500 ppm。用移液枪量取1 mL样品,分别滴于Al、Zn、Cu、Ni基底表面,用载玻片旋转刮涂均匀,静置10 min后,将带有油膜的基底置于旋转平台上以待检测。

1.3 间接烧蚀原理

间接烧蚀的过程示意如图2所示。以Al基底为例,激光脉冲作用于样品表面之下2 mm位置,使Al基底被激发,产生高温等离子体和大量自由电子,使得该处的油膜被高温等离子体迅速蒸发形成蒸汽羽,蒸汽羽继续吸收激光能量并与基底产生的高速自由电子相互作用,最终形成样品等离子体。基底和样品被击穿过程中会产生冲击波,样品等离子体在冲击波和粒子自身重力的作用下与基底等离子体充分混合,使击穿区等离子体更加均匀,粒子间的相互作用更加剧烈,从而使LIBS的辐射强度得到增强^[12]。

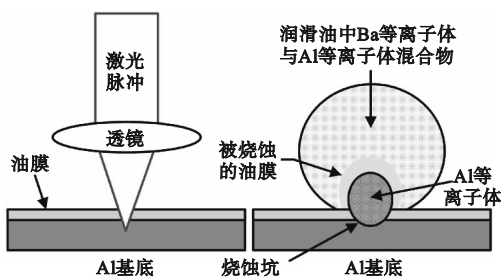


图2 间接烧蚀过程示意图

Fig.2 Diagram of indirect ablation process

2 结果与讨论

2.1 不同基底增强效果

在相同实验条件下(激光能量85 mJ,采集延时1 μs),四种金属基底辅助下的Ba II 455.4 nm光谱如图3所示。

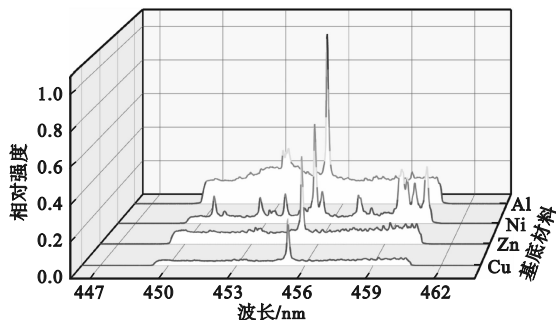


图3 四种金属基底Ba元素的光谱

Fig.3 Spectra of Ba under four metal substrates

由图3可知,四种金属基底的增强作用存在

明显不同;在Al基底的间接烧蚀下,Ba元素的谱线强度最高,背景强度也最高;Ni基底相较于Al基底,Ba元素的谱线强度略低,背景比较杂乱,周围有很多小峰;Zn基底与Ni基底辅助下Ba元素的谱线强度相似,但前者背景比较干净;Cu基底辅助下Ba元素的谱线强度较小,背景强度最低。

光谱稳定性与系统参数及元素间效应密切相关。光谱稳定性越好,定性与定量分析的准确性越高,结果的泛化性能越好。通常利用不同脉冲激发的元素谱线强度的相对标准偏差(RSD)来描述光谱的稳定性,其计算式为

$$RSD = \frac{1}{I} \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (I_i - \bar{I})^2}{n-1}} \quad (1)$$

式中: I_i 为第*i*次脉冲所激发光谱的谱线强度; \bar{I} 为*n*次脉冲所激发光谱的谱线强度平均值。四种金属基底辅助下Ba II 455.4 nm的强度随脉冲次数变化如图4所示,计算得到的RSD如表1所示。

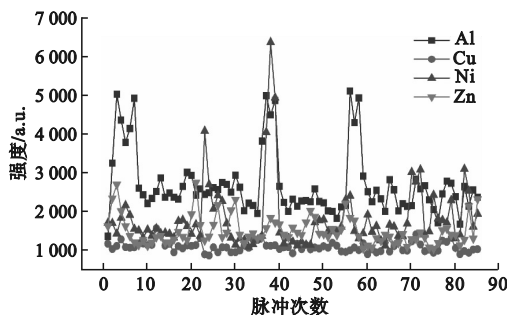


图4 不同基底辅助下Ba II 455.4 nm谱线强度随脉冲次数的变化

Fig.4 The intensities of Ba II 455.4 nm varies with the number of pulses under different substrates

表1 不同基底辅助下Ba II 455.4 nm的RSD

Table 1 The RSD of Ba II 455.4 nm with different substrates

基底	Al	Ni	Zn	Cu
RSD	0.310 2	0.465 0	0.242 9	0.117 2

由图4和表1可知,Ni基底辅助时,Ba II 455.4 nm元素光谱的稳定性最差,Al基底辅助时稳定性优于Ni基底,Cu基底辅助时稳定性最好,Zn基底辅助的稳定性介于Cu基底和Al基底之间。

激光轰击金属基底时会产生高温等离子体烧蚀油膜^[12],同时等离子体内部含有大量的自由电子,能够促进润滑油中金属元素的雪崩电离,以此实现谱线的增强效果。因此,润滑油中金属元素

的激发效果与基底金属元素的物理特性有关。例如,Al 元素激发电位较低,容易激发,谱线强度和背景信号强度较强,受系统参数影响较明显(如激光脉冲能量),光谱强度波动大,RSD 较大。Cu 元素激发电位高,不易被激发,谱线强度和背景信号强度较低,受系统参数影响不明显,光谱强度波动小,RSD 较小。

元素的净信号强度和信背比(SBR)能够更详尽准确地描述润滑油中金属元素的激发效果,通过净信号强度和 SBR 随采集延时的变化能够获悉等离子体演化的动力学过程,有利于对不同基底增强效果差异性的原因进行分析。四种金属基底辅助下,Ba II 455.4 nm 的净信号强度和 SBR 随采集延时的变化规律如图 5 所示。

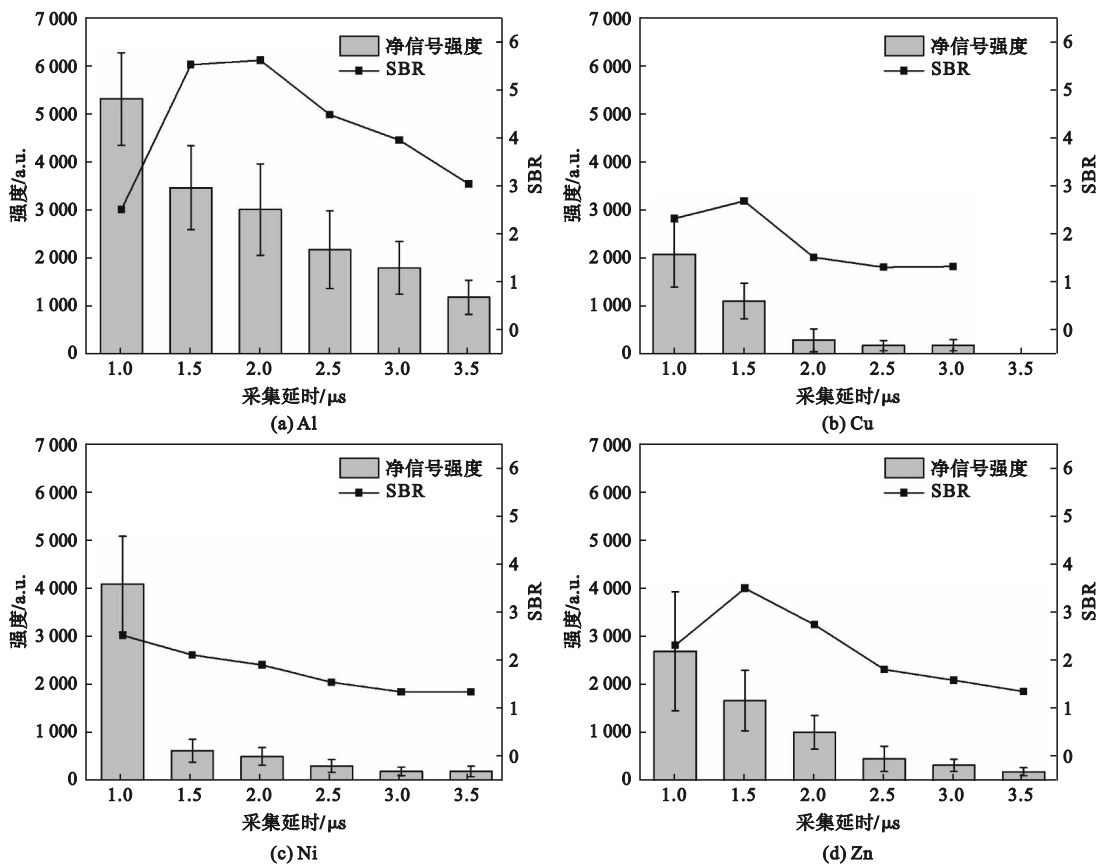


图 5 净信号强度和信背比随采集延时的变化规律

Fig. 5 Variation of net signal intensity and signal-to-background ratio with acquisition delay

由图 5 可知:Al 基底辅助下,Ba II 455.4 nm 的净信号强度衰减较慢;Zn 基底辅助下的净信号强度衰减速度略快于 Al 基底;而 Ni 基底辅助下 Ba II 455.4 nm 的净信号强度迅速衰减;Cu 基底辅助下 Ba II 455.4 nm 的净信号强度衰减快于 Al 基底和 Zn 基底。

将元素的净信号强度由最大值衰减到最大值的 $1/e$ 时所需时间作为谱线衰减寿命^[14],对净信号强度的衰减过程进行指数拟合,得出在 Al、Cu、Zn、Ni 基底辅助下 Ba II 455.4 nm 的寿命分别为 1.34、0.67、1.04、0.25 μs 。等离子体寿命越长,说明净信号强度衰减越慢,等离子体冷却越慢,样品击穿区的电子数密度和等离子体温度越高,进而拥有较强的谱线强度。

SBR 描述了信号的显著程度,当 SBR 达到最大值时说明元素有最佳的激发效果。在 Al、Cu、Zn、Ni 基底辅助下 Ba II 455.4 nm 达到最佳 SBR 所对应的采集延时分别为 2、1.5、1.5、1 μs 。最佳 SBR 所对应的采集延时越长,说明等离子体形成初期的膨胀持续时间较长,样品击穿区产生并积累的电子数密度和温度越高,这也解释了上文不同基底辅助下净信号强度的衰减速度呈现差异性的原因。同样是因为不同金属元素的激发电位和击穿阈值呈现差异性,在相同实验条件下,击穿阈值越低,样品的烧蚀量越大^[15],样品击穿区等离子体越稠密,电子数密度和等离子体温度越高,对油膜的间接烧蚀效果越好,初始阶段谱线强度越强,后期冷却越慢。由此可以得出,Al 元素具有

相对更低的击穿阈值,而 Cu 元素具有相对较高的击穿阈值,Zn 元素和 Ni 元素的击穿阈值介于两者之间。

2.2 原因分析

元素激光诱导击穿光谱的形成与等离子体的

动力学过程、热力学性质及元素本身性质密切相关。等离子体的热力学平衡是激光诱导击穿光谱进行定性定量分析的理论基础^[14]。下面对四种元素的性质进行分析,Al、Zn、Ni、Cu 的相关物理特性参数如表 2 所示。

表 2 四种金属元素的物理特性参数

Table 2 Physical characteristic parameters of four metal elements

属性	物理参数	Al	Zn	Ni	Cu
x_1	原子序数	13	30	28	29
x_2	相对原子质量	26.98	65.39	58.69	63.55
x_3	原子半径/Å	1.82	1.53	1.62	1.57
x_4	熔点/°C	660.25	419.73	1453	1084.6
x_5	沸点/°C	2467	907	2732	2567
x_6	密度(300 K)/(g·cm ⁻³)	2.702	7.13	8.9	8.96
x_7	比热容/(J·g ⁻¹ ·K ⁻¹)	0.9	0.39	0.44	0.38
x_8	热导率/(W·m ⁻¹ ·K ⁻¹)	235	116	91	400
x_9	蒸发潜热/(kJ·mol ⁻¹)	293.4	115.3	370.4	300.3
x_{10}	熔化潜热/(kJ·mol ⁻¹)	10.79	7.322	17.47	13.05
x_{11}	第一电离能/(kJ·mol ⁻¹)	577.54	906.4	737.14	745.48
x_{12}	第二电离能/(kJ·mol ⁻¹)	1816.68	1733.30	1753.03	1957.92

为了更准确地描述基底元素的物理特性参数对润滑油中金属元素检测效果的影响,用 Ba II 455.4 nm 谱线的积分强度^[16]作为因变量,表 2 中的物理特性参数为自变量,利用统计学方法建立两者之间的联系。本文假设自变量与因变量线性相关,利用多元线性回归方程获得两者的关联趋势。

多元线性回归是基于化学计量学的一种常用分析方法,具有良好的统计特性^[17],其基本形式为

$$f(x) = \omega^T x + b \quad (2)$$

式中: $x = (x_1, x_2, \dots, x_d)$,为样本不同属性对应的属性值; $\omega = (\omega_1, \omega_2, \dots, \omega_d)$,为不同属性的权重; b 为常数。四种基底的相关物理参数与样本属性的对应关系如表 2 所示。结合式(2)得到方程模型为

$$S_{Ba} = b_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + \dots + b_{12} x_{12} \quad (3)$$

将每种基底的 90 个光谱分成 9 组,对每组的 10 个光谱取平均作为一个光谱数据,并对其积分,将平均后光谱的积分强度值作为多元线性回归方程的因变量。

利用 Origin 软件计算得到不同属性对应的权重值(b_1, b_2, \dots, b_{12}),权重代表该属性对于因变量

的重要性^[18],不同基底金属元素的物理特性参数对润滑油中 Ba 元素的激发效果有不同的影响作用。权重高的物理特性参数对 Ba 元素的激发效果影响更大;权重值的正负代表两者呈现正相关还是负相关。为方便对比,将权重值进行归一化处理,结果如图 6 所示。

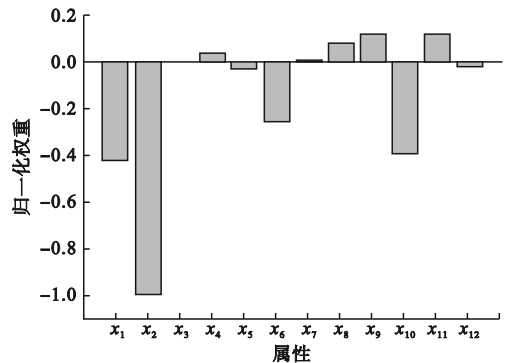


图 6 不同物理特性参数的归一化权重

Fig. 6 Normalized weights of different physical characteristic parameters

由图 6 可知,对润滑油中 Ba 元素的激发效果影响较大的 4 个基底金属元素物理特性参数依次为相对原子质量、原子序数、熔化潜热、密度。这些参数与 Ba 元素的积分强度呈负相关,即参数数值越大,Ba 元素的激发效果越差。原子序数和相

对原子质量对 Ba 元素谱线强度的影响可以用原子核对核外电子束缚能力来解释,原子核内质子数越多,对核外电子的束缚作用越强,越不易电离,产生的自由电子越少,对润滑油中 Ba 元素谱线强度增强效果越差。而熔化潜热越高,金属融化越慢,间接烧蚀油膜时释放的热量越少,导致润滑油中磨损金属元素的激发效果越差。

第一电离能、蒸发潜热、热导率相比上文 4 个物理特性参数,对 Ba 元素的激发效果影响较小,呈正相关特性。即热导率越高,基底热传导能力越强,越容易快速产生大量自由移动电子和较高等离子体温度,激发效果越好。蒸发潜热越高,基底吸收的激光能量越多^[15],间接烧蚀的激发效果越好。

原子半径、熔点、沸点、比热容、第二电离能的权重很低,可以认为基底金属元素的这些物理特性参数与润滑油中 Ba 元素激发效果的相关性不大。

2.3 定量分析

对比四种基底的激发效果后,最终选择谱线强度较高、背景无杂峰、光谱稳定性相对较好,且衰减较慢的 Zn 基底来辅助润滑油中 Ba 元素的定量分析。

分别对八种浓度梯度下 Ba II 455.4 nm 的特征光谱进行采集。为了在一定程度上降低油膜均匀性和激光能量振荡对实验结果的影响,对每种浓度梯度的润滑油样品进行 3 次测量,每次测量时激光脉冲作用在 30 个不同位置,即对每种浓度的润滑油样本总共进行 90 次采集。

Ba 元素的单变量定标曲线如图 7 所示,图中拟合系数为 0.966,斜率 $k=2.56987$,数据点相对于拟合曲线偏离小,拟合结果良好,Ba 元素检出限为 16.07 ppm。

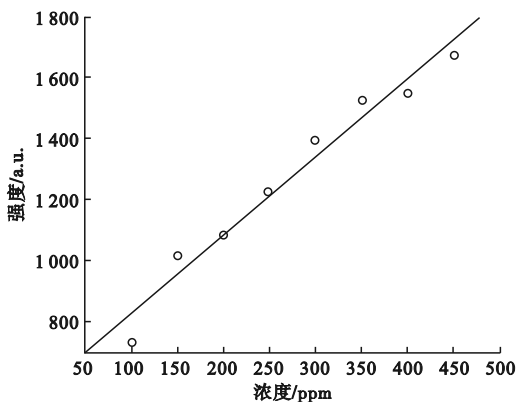


图 7 Ba 元素的单变量定标曲线

Fig.7 Univariate calibration curve of Ba

仅使用元素谱线强度作为定量分析的输入变量,能够提供的信息较少,因此,在此基础上引入特征峰的积分强度和 SBR 作为线性回归分析的自变量,进行多元线性回归。将每次测量作为一个样本,浓度真实值与预测值对比结果如图 8 所示。

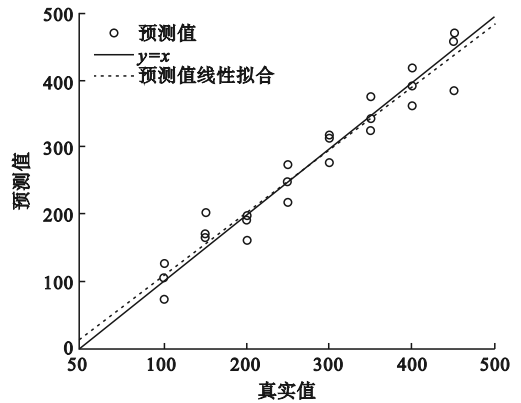


图 8 浓度真实值与预测值对比

Fig.8 Scatter plot of actual content vs. predicted content

由图 8 可知,多元线性回归模型的相关系数为 0.946 87,接近 1,数据点的回归曲线相对于直线 $y=x$ 的偏离小,说明真实值与预测值偏差小,预测效果较好,准确率较高。

上述结果表明,利用 Zn 基底能够实现对润滑油中金属元素的精准定量分析。

3 结论

本文通过对比不同基底间接烧蚀下润滑油中金属元素 Ba II 455.4 nm 的 LIBS 特性,探究了不同基底材料的物理特性对润滑油中金属元素激发效果的影响,利用多元线性回归模型确定了起主要影响的物理特性,并在 Zn 基底的增强下对 Ba II 455.4 nm 进行定量分析,得到如下结论。

1) 在不同材料的金属基底增强下,Ba 元素的谱线强度、光谱稳定性、信背比和等离子体寿命明显不同,元素的激发效果呈现显著差异。

2) 相对原子质量、原子序数、熔化潜热、密度对激发效果有重要影响,且呈负相关。第一电离能、蒸发潜热、热导率对激发效果有次要影响,且呈正相关。

3) 利用 Zn 基底辅助 Ba 元素进行单变量和多变量定量分析,检出限为 16.07 ppm,拟合效果良好,预测准确性高。

本文结果可为润滑油金属元素检测过程中基底材料的选择提供有力的科学依据,同时为提高磨损元素检测的准确率和检出限提供一种可行性方案,对于机油的性能评价、发动机磨损状况和故障信息的实时准确监控具有重要意义。

参考文献(References):

- [1] 郑培超,谭癸宁,王金梅,等. 基底辅助激光诱导击穿光谱技术检测润滑油中的金属元素[J]. 中国激光, 2019, 46(7):0711002.
ZHENG P C, TAN G N, WANG J M, et al. Detection of metallic elements in lubricating oil by substrate-assisted laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(7):0711002. (in Chinese)
- [2] 修俊山,董丽丽,林杉,等. LIBS 与其它原子光谱技术在机油检测中的研究进展[J]. 激光技术, 2018, 42(4):505 - 510.
XIU J S, DONG L L, LIN S, et al. Research progress of laser induced breakdown spectroscopy and other atomic spectroscopy in engine oil detection[J]. Laser Technology, 2018, 42(4):505 - 510. (in Chinese)
- [3] 刘耀鸿,傅骁,段发阶,等. 基于特征波长快速筛选的润滑油金属元素 LIBS 定量分析研究[J/OL]. 激光与光电子学进展, 2023;1 - 15 [2024 - 03 - 01]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1690.TN.20230714.0958.066.html>.
LIU Y H, FU X, DUAN F J, et al. Quantitative analysis method of metal element in lubricating oil based on LIBS and characteristic wavelength fast selection[J/OL]. Laser & Optoelectronics Progress, 2023;1 - 15 [2024 - 03 - 01]. <https://kns.cnki.net/kcms/detail/31.1690.TN.20230714.0958.066.html>. (in Chinese)
- [4] 仲美玉,孔德明,崔耀耀,等. 基于三维荧光光谱与图像矩算法的海面溢油检测方法[J]. 石油学报(石油加工), 2023, 39(4):900 - 909.
ZHONG M Y, KONG D M, CUI Y Y, et al. Detection method of spilled oil at sea based on three-dimensional fluorescence spectrum and image moment algorithm[J]. Acta Petrolei Sinica(Petroleum Processing Section), 2023, 39(4):900 - 909. (in Chinese)
- [5] 孙琳琳,张磊,李建. X 射线荧光光谱法(XRF)检测润滑油中多种磨损金属元素含量[J]. 中国检验检测, 2023, 31(2):31 - 34.
SUN L L, ZHANG L, LI J. Determination of wear metal elements content in lubricating oil by X-ray fluorescence spectrometry(XRF)[J]. China Inspection Body & Laboratory, 2023, 31(2):31 - 34. (in Chinese)
- [6] MOHD K K, SAKINAH H, KUMARAN K, et al. Improvement in stability and thermophysical properties of CNC-MXene nanolubricant for Tribology application[J]. Journal of Molecular Liquids, 2023, 381:121695.
- [7] JOCA J F S, PAPAI R, NUNES L C, et al. A novel strategy for preparing calibration standards for laser-induced breakdown spectroscopy using beeswax as a substrate; a case study with cosmetic and lubricant oil samples[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2022, 198:106566.
- [8] GONÇALVES DANIEL A, SENESI GIORGIO S, GUSTAVO N. Laser-induced breakdown spectroscopy applied to environmental systems and their potential contaminants. An overview of advances achieved in the last few years[J]. Trends in Environmental Analytical Chemistry, 2021, 30:e00121.
- [9] 韩艳丽,李倩,宁日波,等. 明胶水凝胶固化辅助 LIBS 检测水体铬元素的实验研究[J]. 沈阳理工大学学报, 2020, 39(3):11 - 15, 53.
HAN Y L, LI Q, NING R B, et al. Detection of chromium in water using LIBS assisted by gelatin hydrogel curing method[J]. Journal of Shenyang Ligong University, 2020, 39(3):11 - 15, 53. (in Chinese)
- [10] 季强. 基于微流控技术及 LIBS 的油液磨粒在线检测研究[D]. 大连:大连海事大学, 2017.
- [11] BOL'SHAKOV A A, PANDEY S J, MAO X L, et al. Analysis of liquid petroleum using a laser-induced breakdown spectroscopy instrument[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2021, 179:106094.
- [12] 修俊山,刘云燕,董丽丽,等. 机油中痕量磨损金属元素的间接烧蚀 LIBS 探测研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(9):2885 - 2890.
XIU J S, LIU Y Y, DONG L L, et al. The detection of trace wear elements in engine oil using indirect ablation-laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(9):2885 - 2890. (in Chinese)
- [13] XIU J, LIU S, DONG L, et al. Analysis of nonmetallic constituents of lubricating oil using indirect ablation laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2020, 87(4):729 - 735.
- [14] 宁日波. 激光诱导击穿技术与应用[M]. 北京:兵器工业出版社, 2021.
- [15] 傅院霞,贾韧,徐鹏,等. 金属基质激光诱导击穿光谱最佳离焦量的基质效应研究[J]. 中国激光, 2022, 49(13):1311003.
FU Y X, JIA R, XU P, et al. An exploration of matrix effect on optimal defocus distance of metal matrix in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(13):1311003. (in Chinese)
- [16] 甄佳,乌日娜,付林,等. 基于激光诱导击穿光谱的塑料鉴别研究[J]. 激光与红外, 2022, 52(11):1587 - 1591.
ZHEN J, WU R N, FU L, et al. Identification of plastics based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser & Infrared, 2022, 52(11):1587 - 1591. (in Chinese)
- [17] 何秀文,陈添兵,姚明印,等. 激光诱导击穿光谱技术/多元二次非线性回归分析土壤中的铬元素[J]. 分析化学, 2016, 44(1):68 - 73.
HE X W, CHEN T B, YAO M Y, et al. Quantitative analysis of chromium in soil based on multiple quadratic non-linear regression model by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(1):68 - 73. (in Chinese)
- [18] 周志华. 机器学习[M]. 北京:清华大学出版社, 2016.

(责任编辑:徐淑姣)