

门控 PMT 联用 LIBS 技术的高速采集系统研发及其应用

施佳明¹, 闫子琪¹, 郭连波^{2*}, 黄伟华², 欧阳智勇², 马洪华², 陶智勇¹, 聂俊飞³
(1. 武汉邮电科学研究院, 湖北 武汉 430074; 2. 华中科技大学 武汉光电国家研究中心, 湖北 武汉 430074;
3. 邵阳学院, 湖南 邵阳 422099)

摘要:激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)结合门控光电倍增管(photo multiplier tube, PMT)技术中的信号采集装置是影响 LIBS 分析系统小型化与集成化的关键组件之一,通过采用微控制芯片与 AD9226 芯片设计实现了 7.6 MHz 采集频率的 12 bit PMT 信号高速采集系统,并对水溶液中铅(Pb)、铬(Cr)元素进行了定量分析。实验结果表明,LIBS 结合门控 PMT 分析系统采用高速采集系统建立的 Pb、Cr 元素定标曲线拟合度分别为 0.988、0.978,相对标准偏差分别为 3.56%、6.57%,检出限分别为 0.013 mg/L 与 0.087 mg/L,相比未采用 PMT 的 LIBS 检测技术降低了一个数量级。与电感耦合等离子体质谱法对比结果显示,对质量浓度为 7.0 mg/L 的 Pb 溶液与 0.7 mg/L 的 Cr 溶液,检测结果的相对误差分别为 2.81%、3.26%。因此 PMT 信号高速采集系统在水溶液重金属的 LIBS 分析中具有良好的定量效果,且具有体积小、功耗与成本低的优势,有利于进一步推进 LIBS 技术在水质重金属检测领域中的应用。

关键词:激光诱导击穿光谱;门控光电倍增管;高速采集系统

中图分类号:O433.4 文献标志码:A 文章编号:1001-2486(2025)05-034-07



论文
拓展

Development and application of high speed acquisition system based on gated PMT and LIBS technology

SHI Jiaming¹, YAN Ziqi¹, GUO Lianbo^{2*}, HUANG Weihua², OUYANG Zhiyong², MA Honghua², TAO Zhiyong¹, NIE Junfei³
(1. Wuhan Research Institute of Posts and Telecommunications, Wuhan 430074, China;
2. Wuhan National Laboratory for Optoelectronics(WNLO), Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China;
3. Shaoyang University, Shaoyang 422099, China)

Abstract: LIBS (laser induced breakdown spectroscopy) combined with the signal acquisition device of gated PMT(photo multiplier tube) technology is one of the key components that affect the miniaturization and integration of the LIBS analysis system. Therefore, a 12 bit PMT signal high-speed acquisition system with a 7.6 MHz acquisition frequency was designed and implemented using a microcontrol chip and an AD9226 chip. The element lead(Pb) and chromium (Cr) were quantitatively analyzed. The experimental results show that LIBS combined with Gated-PMT analysis system adopts high-speed acquisition system to establish Pb, Cr element calibration curve fitting degree is 0.988, 0.978, relative standard deviation is 3.56%, 6.57%, detection limit is 0.013 mg/L and 0.087 mg/L, respectively. Compared with the LIBS detection technology without PMT, it is an order of magnitude lower. Compared with inductively coupled plasma-mass spectrometry, the relative errors of Pb solution with 7.0 mg/L and Cr solution with 0.7 mg/L were 2.81% and 3.26%, respectively. Therefore, the PMT signal high-speed acquisition system has a good quantitative effect in the LIBS analysis of heavy metals in aqueous solutions, and has the advantages of small size, low power consumption and low cost, which is conducive to further promoting the application of LIBS technology in the field of water quality heavy metal detection.

Keywords: laser induced breakdown spectrum; gated photomultiplier tube; high speed acquisition system

激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术是一种新兴的光谱检测技术,其主要通过一束高能脉冲激光烧蚀待测样品产生等离子体,通过采集等离子体的发射光谱,

收稿日期:2024-10-09

基金项目:国家自然科学基金资助项目(52207167,52477112)

第一作者:施佳明(2000—),男,浙江宁波人,硕士研究生,E-mail:18868402169@163.com

*通信作者:郭连波(1980—),男,湖南娄底人,教授,博士,博士生导师,E-mail:lbguo@hust.edu.cn

引用格式:施佳明, 闫子琪, 郭连波, 等. 门控 PMT 联用 LIBS 技术的高速采集系统研发及其应用[J]. 国防科技大学学报, 2025, 47(5): 34-40.

Citation: SHI J M, YAN Z Q, GUO L B, et al. Development and application of high speed acquisition system based on gated PMT and LIBS technology [J]. Journal of National University of Defense Technology, 2025, 47(5): 34-40.

对待测样品的元素进行定性定量分析^[1]。LIBS 技术由于其快速、原位、全元素同时分析的特性,被广泛应用于工业检测、水体监测、矿石分析、生物医学等领域^[2-5]。光电倍增管(photo multiplier tube, PMT)是一种高灵敏的光学探测器,当光子击中 PMT 的光电阴极时,光电阴极会发射电子,电子经过加速后连续碰撞若干个倍增极,每次碰撞产生更多的次级电子,最终这些电子富集在阳极上,形成一个电信号^[6]。PMT 因其高增益、快速响应和宽波长响应范围而被广泛应用于光谱分析、医学成像、核物理实验领域等^[7-9]。

水质重金属检测对痕量元素检测有高灵敏的需求,然而传统 LIBS 技术中,Feng 等^[10]采用滤纸为喷头实现 LIBS 雾化检测,Cr 检出限为 67.9 mg/L, Kim 等^[11]结合电沉积法对 Fe 的检出限达到 1.412 mg/L。因此 LIBS 结合 PMT 检测技术在水质重金属检测中有较好的应用前景。PMT 信号采集需要针对特定的场景开发不同的采集模块,目前 LIBS 结合 PMT 检测技术所采用的采集方案如下。Chen 等^[12]采用衍射光栅结合单色器实现单波长检测,利用 250 MHz 示波器采集 PMT 信号的方法,以木片为衬底,并用 LIBS 结合 PMT 分析,对 Cr、Cu、Cd 的灵敏度达到了 0.034 mg/L、0.029 mg/L、0.59 mg/L。吴江来等^[13]对竖直流动的溶液进行检测,采用双光栅单色仪分光后将 LIBS 信号输入 PMT 中,并使用门积分平均器(Boxcar (SR250))采样平均的方法,对 Cu 和 Pb 的检测灵敏度分别为 31 mg/L 和 50 mg/L。Kang 等^[14-15]以木片为衬底,使用门控 PMT 结合 LIBS-LIF 技术,利用单色仪分光,并用 500 MHz 数字存储示波器(GDS-3502, GW-INSTK)采集 PMT 信号,对 Cu 和 Pb 的检测灵敏度分别达到了 0.32 $\mu\text{g/L}$ 和 3.96 $\mu\text{g/L}$ 。Wang 等^[15]对比了双脉冲 LIBS、LIBS-LIF 与 LIBS, Godwal 等^[16]采用带宽为 2 nm 的滤波片代替单色仪,并结合 LIBS-LIF 技术,对水溶液中的 Pb 检测灵敏度达到了 70 $\mu\text{g/L}$ 。Wu 等^[17]探究了时间分辨 LIBS 光谱对水溶液中 Ca 含量检测的应用,通过门积分平均器接收并平均积分 PMT 信号,对水溶液中 Ca 含量的检测灵敏度达到 25 mg/L。唐坤鹏等^[18]通过场效应管控制 PMT 第一、二倍增极上的电压实现门控功能,采用数字存储示波器接收 PMT 信号,并测试了铝合金中的 Cu 元素的 LIBS 信号,检出限达到 1.02×10^{-6} 。李香宇等^[19]采用多路模拟开关实现了 PMT 的门控功能,时间分辨精度为 50 ns,并基于集成运放、电容和模拟开关搭建了

有源积分电路,通过控制四个模拟开关实现对 PMT 信号在不同时间下的积分,并使用微控制器(microcontroller unit, MCU)芯片的模数转换(analog-to-digital converter, ADC)模块采集实验结果。

目前, PMT 结合 LIBS 技术分析领域大多采用数字存储示波器、门平均积分器等仪器采集 PMT 信号,然而以上系统存在操作复杂、信号易饱和的问题,同时大体积将增加设备复杂度。因此针对基于门控 PMT 探测的 LIBS 分析系统的信号采集,开发一种操作简单、动态范围大、体积小的采集系统具有重要的研究意义。

针对以上问题,基于高速模数转换芯片 AD9226 开发了一款可应用于基于门控 PMT 探测的 LIBS 分析系统的门控 PMT 信号高速采集系统,并开发上位机可视化软件。将该系统实际应用于水溶液重金属 Pb、Cr 元素的定量检测,并将其与电感耦合等离子体质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)结果对比,证明了该系统探测 LIBS 信号的可靠性。此外,该采集系统体积小,成本与功耗低,在设备集成上有明显优势。

1 系统开发

1.1 基于 AD9226 的 PMT 信号高速采集系统设计

基于 AD9226 的 PMT 信号高速采集系统的主要系统原理如图 1 所示。基准时钟为 MCU 提供 25 MHz 基准时钟, MCU 芯片内部集成时钟倍频电路(phase-locked loop, PLL),对外部基准时钟经两次分频与一次倍频后得到 400 MHz 的系统时钟频率。MCU 内部集成了用于控制高速外设的 AHB2 总线,本工作主要使用挂载在 AHB2 总线上的三个通用输入输出端口(general-purpose input/output, GPIO)外设模块。AHB2 总线为

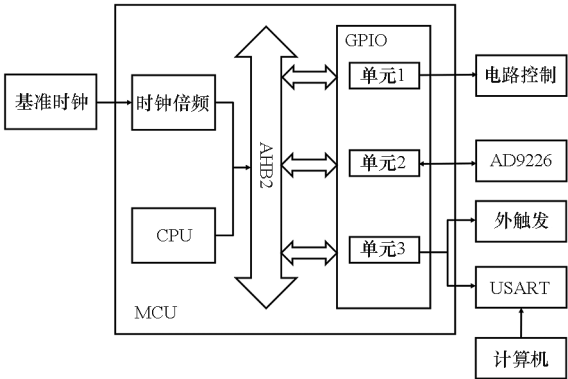


图1 主要系统原理图

Fig.1 Main system schematic diagram

CPU 与 GPIO 端口之间的数据传输提供通道,以支持 CPU 与 GPIO 外设控制寄存器的通信,从而实现 CPU 对 GPIO 模块的配置和控制。PLL 生成的系统时钟频率将直接影响 GPIO 端口的工作频率。三个 GPIO 模块分别实现电路控制、AD9226 控制、外触发控制、通用同步/异步接收/发射机 (universal synchronous/asynchronous receiver/transmitter, USART) 串口通信的功能。

系统设计主要可以分为硬件设计和软件设计。硬件设计如图 2 所示,主要包括微控制器 MCU (STM32H750, STM32F103) 与高速采集芯片 AD9226 芯片。STM32F103 主要用于 PMT 的增益电压与工作模式的监控,STM32H750 主要用于实现与 AD9226 的控制与通信。AD9226 是一款 TI 公司设计的 12 bit、最大采样速率为 65 MHz 的采样芯片,其采用了差分输入结构,能够有效降低共模噪声与地线噪声,具有高抗干扰能力以及高精度与高动态范围的特性。此外,其输入信号可以直接驱动高频信号源,无须外部增益电路,降低了设计成本与功耗。该芯片 12 bit 数据支持并行数据接口,适用于高速数据处理。时序控制器发送脉冲控制门控 PMT 采集光谱,脉冲延时与门宽控制 PMT 采集延时与采集门宽,同时触发 H750 工作。H750 的对应 GPIO 模块生成脉冲信号,控制 AD9226 采集信号并接收采集结果。H750 与 AD9226 的单次采样控制时序如图 3 所示,其中 T0 表示时序控制器触发 H750, H750 被触发后由 GPIO 端口发送脉冲触发 AD9226 (T1), AD9226 对信号进行模数转换采样 (T3), 采样完成后 H750 接收并计算转化 AD9226 的采样值 (T2), 其中依据 AD9226 工作特性, ΔT 需大于 3.5 ns 才能得到正确的转换结果。门控 PMT 模块选用日本滨松光子生产的门控 PMT (H11526-20-NF), 其响应波段为 230 ~ 920 nm, 暗电流为 10 nA, 响应速度为 2.7 ns, 有效增益电压范围为 0.4 ~ 0.9 V。

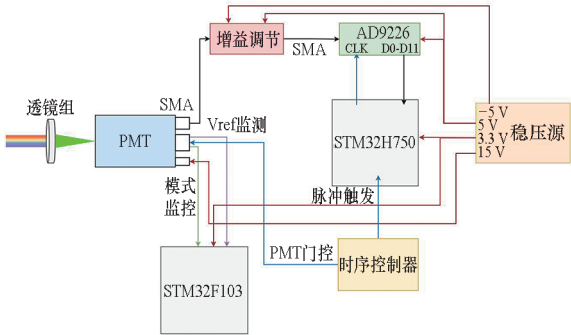


图 2 硬件设计
Fig. 2 Hardware design

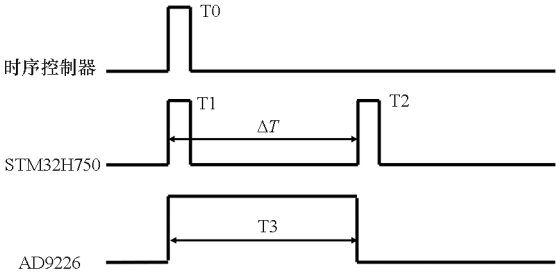


图 3 单次采样时序
Fig. 3 Single sampling sequence

软件设计基于 Python 与 Qt Designer 实现,主要包括外触发时序控制、数据接收保存、接收数据并实时拟合、串口选择、设备选择功能。

1.2 LIBS 系统实验装置

本实验所采用的 LIBS 实验装置如图 4 所示。主要由高能二极管泵浦全固态调 Q 激光器 (长春新产业 DPS-1064-BS-D, 波长 1 064 nm, 脉冲能量 30 ~ 100 mJ, 脉冲频率 1 ~ 20 Hz)、聚焦透镜、405 nm 超窄带滤波片 (Alluxa 405 - 2 OD4, 带宽 2 nm)、520 nm 超窄带滤波片 (Semrock BrightLine FF01 - 520/5 - 25, 带宽 5 nm)、中性密度滤波片 (Thorlabs, NDUV40A, OD2, 带宽 200 ~ 1 200 nm)、三维位移平台、门控 PMT 模块 (H11526 - 20 - NF)、时序控制器 HCLDG (武汉华创智联光电有限公司, 调节精度 5 ns)、光谱仪 (Avantes, AS - 5216 - DLL)、基于 AD9226 的 PMT 信号高速采集系统 (包含增益模块、AD9226 和 STM32H750) 与计算机组成。

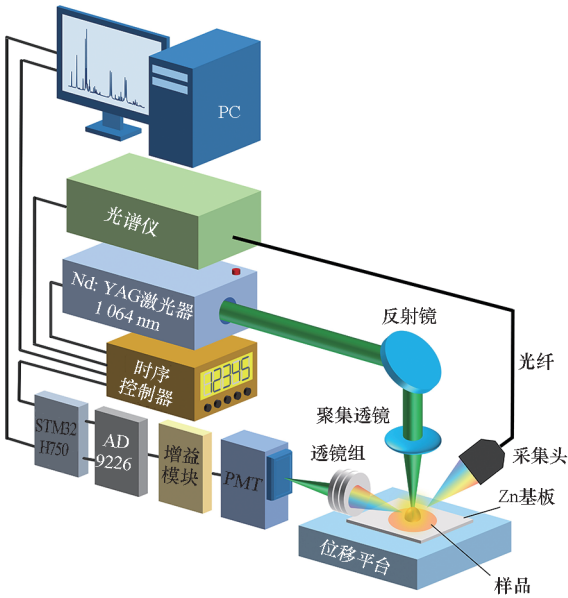


图 4 LIBS 实验装置图
Fig. 4 Experimental sets of LIBS

当系统开始工作时,上位机软件发送指令至时序控制器,时序控制器发送脉冲至激光器与 MCU,触发激光器出光以及 MCU 工作。激光器产生脉冲激光,激光经聚焦透镜(优光科技,PCX1805,焦距 75 mm)聚焦于样品表面,产生等离子体,等离子体辐射光经滤波片、衰减片和聚焦透镜(优光科技,DCV0802,焦距 5 mm)后聚焦至门控 PMT,时序控制器控制门控 PMT 开始采集等离子体辐射光,同时高速采集系统采集 PMT 信号。MCU 控制 AD9226 进行采集并接收采集数据,经运算后转化为对应信号幅值,并发送至上位机软件,上位机接收数据后将其保存至指定路径的 csv 文件中。采集完成后上位机读取本次采集的所有幅值,并生成拟合图显示在上位机软件中。

1.3 实验样品

选取 1 000 mg/L 的 Pb 标准溶液(GSB04-1742-2004)、Cr 标准溶液(GSB04-1723-2004)和去离子水,配制质量浓度梯度为 1.0 mg/L、2.0 mg/L、4.0 mg/L、6.0 mg/L、8.0 mg/L、10.0 mg/L 的 Pb 标准溶液与质量浓度梯度 0.1 mg/L、0.2 mg/L、0.4 mg/L、0.6 mg/L、0.8 mg/L、1.0 mg/L 的 Cr 标准溶液。选取购自 Kurt J. Lesker 公司的纯度为 99.993%~99.995% 的 Zn 板作为基板。对实验样品进行如下预处理:

- 1) 将 Zn 基板裁剪至合适大小后展平,并使用无水乙醇清洗表面;
- 2) 使用移液枪将不同质量浓度的溶液滴加在 Zn 基板上,每滴溶液体积为 50 μL;
- 3) 在恒温加热台上以 70 °C 恒温蒸干,如图 5 所示。

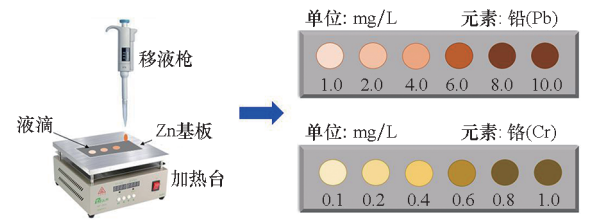


图5 样品预处理流程
Fig.5 Sample pretreatment process

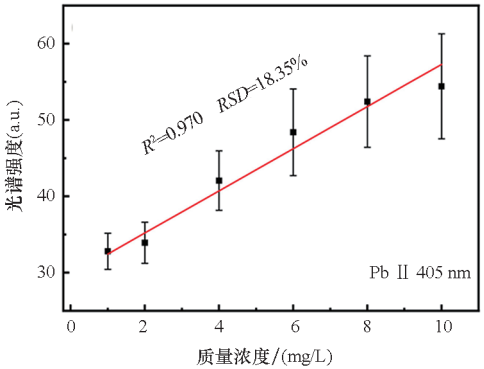
2 结果与讨论

2.1 LIBS 水质检测

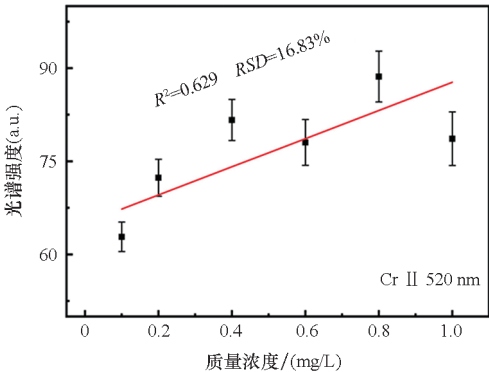
选取上述配制的 Pb、Cr 溶液,采用的实验参数如下:激光器能量 100 mJ,采集延时 2 μs,采集门宽 9 μs,每个样品采用 15 × 15 的面扫方式采集光谱,一个样品得到 225 幅光谱,一种质量浓度样

品重复实验 4 次,共得到 900 幅光谱并平均为 1 幅。选取 Pb II 405 nm 与 Cr II 520 nm 谱线进行定标拟合,拟合结果如图 6 所示。由图 6 可知,Cr 的定标结果较差,可被认定为未检出。Pb 的定标拟合度为 0.97,相对标准偏差(relative standard deviation, RSD)为 18.35%。检出限(limit of detection, LOD)计算公式如式(1)所示,σ 表示标准偏差,k 表示定标曲线斜率,可得 Pb 的检出限为 0.22 mg/L。

$$LOD = \frac{3\sigma}{k}$$
 (1)



(a) Pb 定标曲线
(a) Calibration fitting curve of Pb



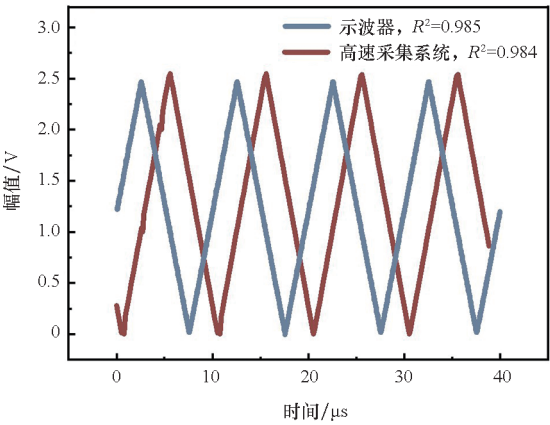
(b) Cr 定标曲线
(b) Calibration fitting curve of Cr

图6 Pb、Cr 元素定标拟合曲线
Fig.6 Calibration fitting curve of Pb, Cr

2.2 性能测试

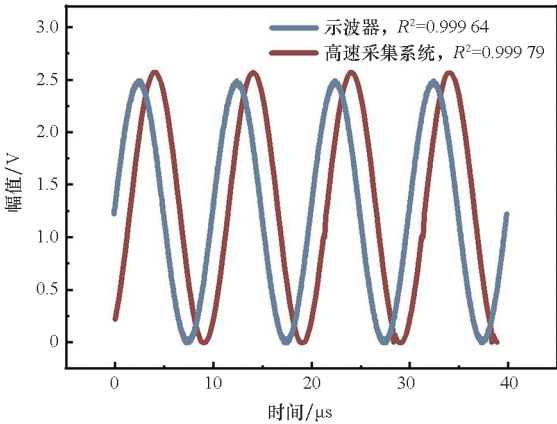
高速采集系统主要包括电源、数据传输模块、AD9226 采集模块与单片机模块,高速采集系统体积为 10.0 cm × 5.5 cm × 20.0 cm,功耗小于等于 1 W,成本小于 400 元。

为满足 LIBS 光谱应用需求,使用示波器(Tektronix MSO54B)的信号发生功能产生周期为 10 μs、峰-峰值为 2.5 V、偏置为 1.25 V 的三角波与正弦波,并对比示波器(Tektronix MSO54B)与高速采集系统的采集结果,如图 7 所示。



(a) 三角波采集结果

(a) Acquisition results of triangular wave



(b) 正弦波采集结果

(b) Acquisition results of sine wave

图 7 示波器与高速采集系统的采集结果对比

Fig.7 Comparison of acquisition results by oscilloscope and high-speed acquisition system

对采集结果进行非线性拟合,高速采集系统与示波器对正弦波的采集结果拟合度均达到 0.999 以上,对三角波的采集结果拟合度分别为 0.984 和 0.985,因此高速采集系统采集结果与示波器采集结果基本一致。

经实测,由于 H750 的输入输出(input-output, IO)端口速度限制,该系统对一个周期(10 μs)的信号的平均采集次数为 76,因此高速采集系统的采样率为 7.6 MHz。

2.3 延时优化

等离子体形成初期有较强的连续背景辐射,易导致 PMT 过曝光,这不但会损坏仪器,还会使实验精度下降,因此需要优化实验的延时参数。以信噪比作为衡量参数,以空白 Zn 基板作为背景噪声,选取 10 mg/L 质量浓度的 Pb 溶液,选取激光能量 100 mJ,采集光谱信号,每个样品重复实验 10 次,平均为 1 幅光谱,在 2 μs、3 μs、4 μs、

5 μs 的延时下分别进行实验,并建立延时与信噪比曲线,如图 8 所示。由图 8 可知,在 3 μs 下,信噪比最高,且 RSD 最小,因此选取 3 μs 作为实验的延时参数。

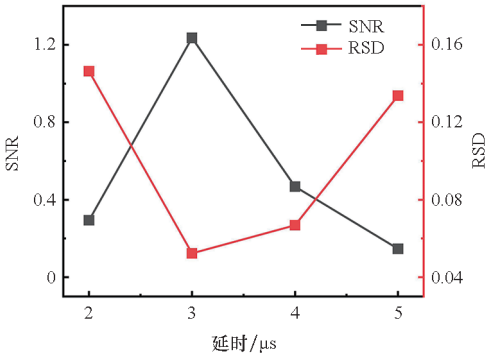


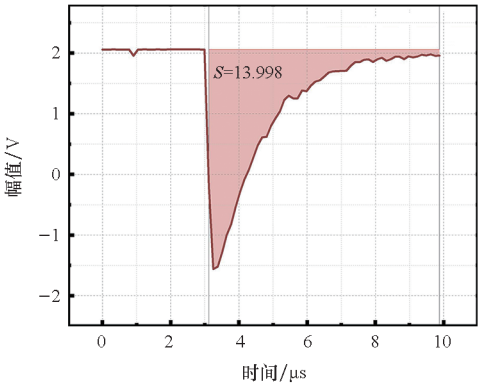
图 8 不同延时下 PMT 信号信噪比对比

Fig.8 Comparison of PMT signal signal to noise ratio under different delay

2.4 定量分析

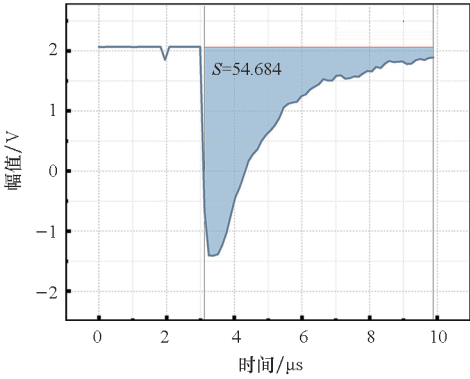
选择上述配制的 Pb 和 Cr 溶液,采用的实验参数如下:激光器能量 100 mJ,采集延时 3 μs, PMT 采集门宽 15 μs,选用单次采集的方式,在门控 PMT 前加装透镜组,主要包括 OD2 中性密度滤波片、Pb II 405 nm 或 Cr II 520 nm 的滤波片和焦距为 50 mm 的聚焦透镜。检测 Pb 和 Cr 元素的 PMT 增益电压分别为 0.48 V 与 0.46 V,此时最高质量浓度下 PMT 信号接近饱和,每 20 幅信号平均为 1 幅信号。分别以 Pb 的质量浓度为 1.0 mg/L、Cr 的质量浓度为 10.0 mg/L 为例,PMT 采集平均信号如图 9 所示。选用优化后的积分时间 3.12 ~ 9.88 μs,对平均信号积分得到相对光谱强度,图中以积分的物理意义面积 S 表示。由图 9 可知,针对同一种元素,溶液质量浓度越高,相对光谱强度越大。

对 Pb 和 Cr 的定标拟合结果如图 10 所示。

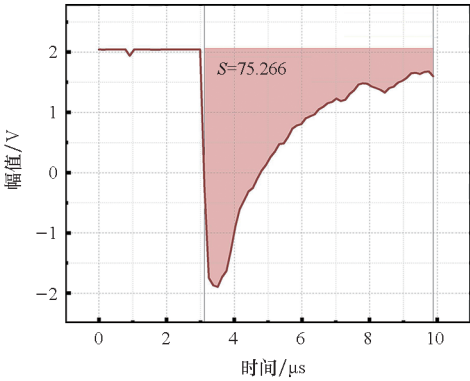


(a) 1 mg/L Pb 平均 PMT 信号图

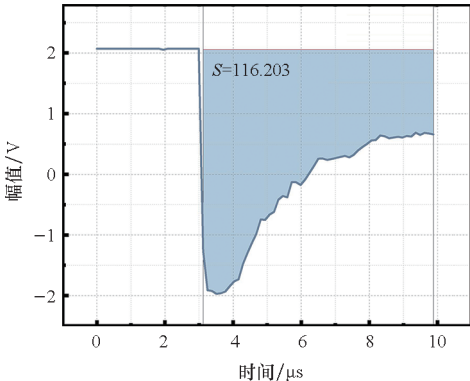
(a) Average PMT signal figure of 1 mg/L Pb



(b) 10 mg/L Pb 平均 PMT 信号图
(b) Average PMT signal figure of 10 mg/L Pb



(c) 0.1 mg/L Cr 平均 PMT 信号
(c) Average PMT signal figure of 0.1 mg/L Cr



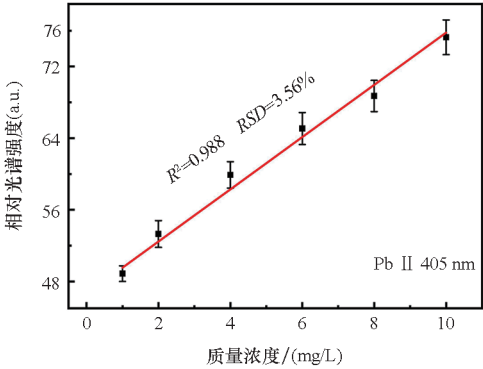
(d) 1 mg/L Cr 平均 PMT 信号
(d) Average PMT signal figure of 1 mg/L Cr

图9 Pb II 450 nm 与 Cr II 520 nm 谱线在
不同质量浓度下平均 PMT 信号图

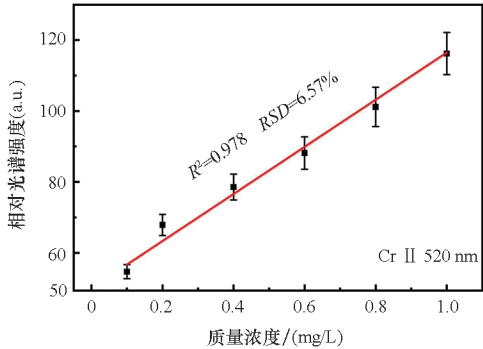
Fig.9 Average PMT signal plots of Pb II 450 nm and Cr II 520 nm
spectral lines at different mass concentrations

由图 10 可知,采用 PMT 信号高速采集系统的 LIBS - 门控 PMT 分析系统对 Pb 和 Cr 的定标曲线拟合度分别为 0.988 与 0.978, RSD 分别为 3.56% 与 6.57%, 检出限分别为 0.013 mg/L 与 0.087 mg/L。实验结果表明, PMT 信号高速采集系统能够较好地应用于 LIBS - 门控 PMT 系统检

测水体重金属领域。



(a) Pb 元素定标曲线
(a) Calibration fitting curve of Pb



(b) Cr 元素定标曲线
(b) Calibration fitting curve of Cr

图 10 Pb、Cr 元素定标拟合曲线
Fig. 10 Calibration fitting curve of Pb, Cr

2.5 标准 Pb 和 Cr 溶液定量检测结果分析

为进一步验证该采集系统的可靠性与准确性,选用 1 000 mg/L 的 Pb 标准溶液 (GSB04 - 1742 - 2004)、1 000 mg/L 的 Cr 标准溶液 (GSB04 - 1723 - 2004) 和去离子水配制含量为 7.0 mg/L 的 Pb 溶液与 0.7 mg/L 的 Cr 溶液进行对比验证实验。具体结果如表 1 所示,应用 PMT 信号高速采集系统的 LIBS - 门控 PMT 分析系统检测 Pb 和 Cr 的检测值分别为 7.27 mg/L 和 0.75 mg/L, 相对误差分别为 2.81% 和 3.26%。

表 1 不同检测方法对标准 Pb、Cr 溶液的检测结果
Tab.1 Detection results of Pb and Cr with different
detection methods

元素	添加含量/ (mg/L)	测量值/(mg/L)		相对误差/%
		ICP-MS	LIBS - 门 控 PMT	
Pb	7.0	7.070 8	7.269 6	2.81
Cr	0.7	0.727 1	0.750 8	3.26

3 结论

本文设计了 LIBS - 门控 PMT 系统的 PMT 信号高速采集系统,其采样频率为 7.6 MHz,相比数字示波器和门平均积分器具有体积小、功耗与成本低的优势。采用 PMT 信号高速采集系统的 LIBS - 门控 PMT 系统对水质重金属 Pb 和 Cr 元素进行定量检测,定标拟合度分别为 0.988 和 0.978,相对标准偏差分别为 3.56% 与 6.57%,检出限分别为 0.013 mg/L 与 0.087 mg/L,相比未采用 PMT 的 LIBS 检测技术降低了一个数量级。对质量浓度为 7.0 mg/L 的 Pb 溶液和 0.7 mg/L 的 Cr 溶液进行检测,与 ICP-MS 检测结果的相对误差分别为 2.81% 与 3.26%,满足 LIBS 的检测精度要求。综上所述,PMT 信号高速采集系统能够应用于 LIBS - 门控 PMT 水质重金属检测系统中,对 LIBS 在水质重金属检测的实际应用具有推动作用。

参考文献 (References)

- [1] GUO L B, ZHANG D, SUN L X, et al. Development in the application of laser-induced breakdown spectroscopy in recent years: a review [J]. *Frontiers of Physics*, 2021, 16 (2): 22500.
- [2] AHMED N, SHAHIDA S, KIANI S M, et al. Analysis of an iron-copper alloy by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy (CF-LIBS) and inductively coupled plasma-mass spectrometry (ICP-MS) [J]. *Analytical Letters*, 2022, 55 (14): 2239 - 2250.
- [3] HENKEL M, SIEMENS M, METHLING R, et al. Laser-induced plasma formation in water with up to 400 mJ double-pulse LIBS [J]. *Plasma Science and Technology*, 2024, 26 (1): 015506.
- [4] MÜLLER S, MEIMA J A. Mineral classification of lithium-bearing pegmatites based on laser-induced breakdown spectroscopy: application of semi-supervised learning to detect known minerals and unknown material [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2022, 189: 106370.
- [5] GONG A J, HUANG W H, XIAO Y K, et al. CFNet: cross-modal data augmentation empowered fuzzy neural network for spectral fluctuation [J]. *Knowledge-Based Systems*, 2024, 304: 112450.
- [6] KALOUSH L N. An analytical model for photomultiplier tube calibration [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2024, 1058: 168943.
- [7] QIAN S, MA L S, ZHU Y. Study on spectral response and temperature effect of optoelectronic devices [C]//Proceedings of the IEEE Nuclear Science Symposium and Medical Imaging Conference Proceedings (NSS/MIC), 2018.
- [8] LIPRANDI S, TAKYU S, SAFARI M, et al. Compton camera arrangement with a monolithic LaBr₃(Ce) scintillator

- and pixelated GAGG detector for medical imaging [J]. *IEEE Transactions on Radiation and Plasma Medical Sciences*, 2023, 7 (7): 764 - 774.
- [9] FEDOROV A, BONDARAU A, DZHURIK A, et al. Pulse shape discrimination at the registration of 14.6 MeV neutrons with Gd₃Al₂Ga₃O₁₂: Ce/SiPM (PMT) detectors [J]. *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 2024, 1062: 169155.
- [10] FENG J, YAN Y H, LIU Y Z, et al. A simple method for elemental analysis of liquids in sprayed microdroplets by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2025, 40 (1): 114 - 121.
- [11] KIM H, LEE Y N, YANG W, et al. Quantitative analysis of trace metal ions in aqueous solutions using electrodeposition-assisted laser-induced breakdown spectroscopy (EA-LIBS) [J]. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 2025, 42 (6): 1197 - 1205.
- [12] CHEN Z J, LI H K, LIU M, et al. Fast and sensitive trace metal analysis in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using wood slice substrates [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63 (1): 64 - 68.
- [13] 吴江来, 傅院霞, 李颖, 等. 水溶液中金属元素的激光诱导击穿光谱的检测分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2008, 28 (9): 1979 - 1982.
- WU J L, FU Y X, LI Y, et al. Detection of metal ions in water solution by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2008, 28 (9): 1979 - 1982. (in Chinese)
- [14] KANG J, LI R H, WANG Y R, et al. Ultrasensitive detection of trace amounts of lead in water by LIBS-LIF using a wood-slice substrate as a water absorber [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2017, 32 (11): 2292 - 2299.
- [15] WANG Y R, KANG J, CHEN Y Q, et al. Sensitive analysis of copper in water by LIBS-LIF assisted by simple sample pretreatment [J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2019, 86 (2): 353 - 359.
- [16] GODWAL Y. Laser ablation laser induced fluorescence for the sensitive detection of heavy metals in water [D]. Edmonton, Alberta: University of Alberta, 2010.
- [17] WU J L, LU Y, LI Y, et al. Time resolved laser-induced breakdown spectroscopy for calcium concentration detection in water [J]. *Optoelectronics Letters*, 2011, 7 (1): 65 - 68.
- [18] 唐坤鹏, 李润华, 陈钰琦. 门控光电倍增管在激光诱导击穿光谱信号检测中的应用 [J]. *中国激光*, 2015, 42 (11): 1115004.
- TANG K P, LI R H, CHEN Y Q. Application of gated photomultiplier tube in signal detection of LIBS [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2015, 42 (11): 1115004. (in Chinese)
- [19] 李香宇, 王世功, 叶明国, 等. 基于光电倍增管的时间分辨激光诱导击穿光谱分析系统 [J]. *仪表技术*, 2018 (6): 26 - 29.
- LI X Y, WANG S G, YE M G, et al. The time resolved laser induced breakdown spectroscopy system based on PMT [J]. *Instrumentation Technology*, 2018 (6): 26 - 29. (in Chinese)