

复合肥氮磷钾元素含量的激光诱导击穿光谱同步测量

卢伟业 陆继东 姚顺春 陈凯

(华南理工大学电力学院, 广东 广州 510640)

摘要 将激光诱导击穿光谱(LIBS)技术应用于复合肥样品中 N、P 和 K 元素含量的同步测量。选用 10 个已知样品作为定标样品,使用偏最小二乘法(PLS)分别建立各个元素定量分析的回归模型;然后使用 5 个待测样品检验这些模型的定量分析结果,并将预测结果与电感耦合等离子体发射光谱法测得的参考含量作对比。结果表明,激光诱导击穿光谱技术能够同时检测出 5 个待测样品的 N、P 和 K 元素的含量,待测结果的平均相对误差(REP)小于 8% 质量分数,平均相对标准偏差小于 7% 质量分数,检测极限值分别为 0.16%, 0.21% 和 0.50% 质量分数。实验验证了 LIBS 技术同步快速准确测量复合肥中三大营养元素的能力。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;氮;磷;钾;同步检测;偏最小二乘法

中图分类号 O657.38 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201138.1008003

Synchronization Detection of Nitrogen Phosphorus Potassium in Compound Fertilizer with Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Lu Weiye Lu Jidong Yao Shunchun Chen Kai

(School of Electric Power, South China University of Technology, Guangzhou, Guangdong 510640, China)

Abstract The laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been used to synchronized detection the concentration of nitrogen, phosphorus, potassium in compound fertilizers. Applied the partial least squares (PLS) method on 10 selected samples which are known as the calibration samples to establish quantitative analysis regression models of different components. Then, use 5 untested samples to test the result of quantitative analysis regression models. Finally compare the predictive value with the reference obtained by the conventional inductively coupled plasma atomic emission spectrometry (ICP-AES) method. The result shows that the average relative errors (REP) are less than 8% mass fraction. The relative standard deviation (RSD) is less than 7% mass fraction. The detection limits (LOD) are 0.16%, 0.21% and 0.50% mass fraction. The experimental verify the applicability of the laser induced breakdown spectroscopy in synchronization rapid and accurate measurement of the three major fertilizer nutrients.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; nitrogen; phosphorus; potassium; synchronous detection; partial least squares

OCIS codes 300.6365; 300.2140; 300.6170; 300.6210

1 引言

近年来随着我国农业技术的快速发展,国家对

农产品质量的要求也越来越高,化肥质量优劣将直接影响到农作物的收成以及质量问题。N、P 和 K

收稿日期: 2011-04-29; 收到修改稿日期: 2011-05-25

基金项目: 国家自然科学基金(50576029)和广东省科技计划项目(2008B010400044)资助课题。

作者简介: 卢伟业(1987—),男,硕士研究生,主要从事激光测量与诊断技术应用方面的研究。

E-mail: 247038986@qq.com

导师简介: 陆继东(1957—),男,教授,博士生导师,主要从事清洁燃烧理论与技术、燃烧系统的优化运行以及激光测量与诊断技术在燃烧领域的应用等方面的研究。E-mail: jdllu@scut.edu.cn(通信联系人)

元素是复合肥的主要养分,在化肥的工业生产过程中,实现 N、P 和 K 元素的实时监测,对控制化肥质量、提高生产效率和降低生产成本有积极意义。目前国内的复合肥生产过程中对成分的检测主要采用的是传统的实验室分析方法,如:试剂滴定法^[1],整个分析周期包括采样、制样等过程,虽然相对成熟、稳定性好、准确度高,但操作繁琐、耗时较长,成本也相对较高。随着分析测试技术的发展,一些光谱检测方法也逐渐被应用于复合肥元素成分的检测中,如原子吸收光谱法、火焰发射光谱法^[2]、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[3]等。这类方法相对传统的化学分析方法的分析速度有所提高,但是需要溶样和稀释等复杂的样品前处理过程,无法满足生产过程在线监测的质量控制需求。此外,由于复合肥中 N、P 和 K 元素含量较高,因此需要对样品进行多级稀释,这样不仅增加了整个测量周期,又容易引入多次误差,对测量准确性产生不利影响。

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)具有无需复杂的样品预处理过程、能够实现多元素同步快速分析等优点,已经逐步被尝试应用于各种生产过程的质量在线监测^[4,5]、化石能源领域的燃烧诊断^[6~8]、环境检测^[9]以及考古^[10]等行业,并开展了相关的工作。

本文将 LIBS 技术引入复合肥的多元素同步测量中,目前国内外在 LIBS 分析复合肥组分方面的研究尚处于起步阶段,成果较少。Groisman 等^[11]对钾肥的原料 K、Na 和 Mg 含量开展了实验研究,分析发现使用 LIBS 技术测量的结果与采用化学分析方法作比较具有较好的准确性,从而验证了该项技术应用于化肥测量的可行性。作者所在课题组前期对研究测量化肥中 K 和 P 元素做了相关研究工作^[12,13],在以上所述的研究基础上,结合化肥行业对 N、P 和 K 这 3 种元素成分同时监测的需求,使用 LIBS 技术测量出化肥中元素的光谱数据,用偏最小二乘法(PLS)来构建定标模型,将化肥中的三大主要元素 N、P 和 K 进行同步检测。为发展基于 LIBS 技术的复合肥组分在线同步测量技术提供实验依据。

2 实验

2.1 实验台架

所用激光光谱分析系统如图 1 所示。激光光源采用 Nd:YAG 固体脉冲激光器(Elite-200),工作波长为 532 nm,单脉冲激光最大能量 100 mJ,脉冲宽

度 6 ns。采用的光纤光谱仪(AvaSpec-2048FT-8-RM)由 8 个探测通道组成,每个通道集成了 2048 pixel 的线阵 CCD 作为探测器件。探测波长范围为 175 ~ 1075 nm,光谱分辨率为 0.05 ~ 0.10 nm。实验系统的详细介绍可以参考文献[14, 15]。

如图 1 所示,激光器发出的脉冲激光光束水平入射至 45°放置的激光反射镜上,经反射后通过焦距为 100 mm 的聚焦透镜聚焦(lens 1),聚焦后激光脉冲作用于样品表面,使作用点处的样品被消融激发形成等离子体。等离子体冷却过程中发射出的光谱信号反向通过 lens 1,通过穿孔反射镜反射后,再通过焦距为 100 mm 的聚焦透镜聚焦(lens 2),最后聚焦后的信号经光纤传输至光谱仪进行分光 and 光电转换,生成数字信号输入计算机进行分析处理。

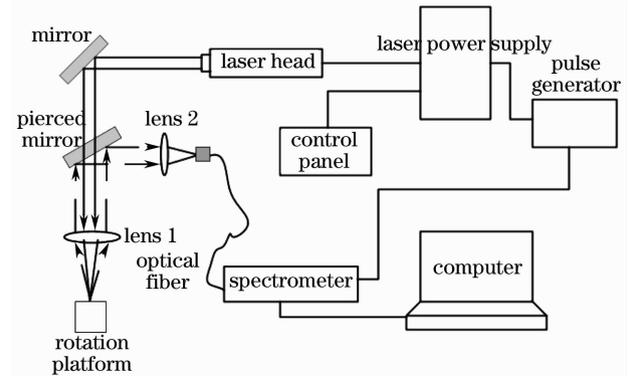


图 1 LIBS 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of LIBS experimental system

在等离子体产生初期,逆韧致辐射产生的连续背景会干扰元素特征谱线信号,设置一定的延迟时间可以降低背景强度,提高信噪比。以获取较高的信噪比为原则,实验设置延迟时间为 1600 ns,积分时间设置为光谱仪采集信号的最小宽度 2 ms。本次实验对每个样品测量作用 250 个脉冲激光,为了降低实验仪器参数波动和样品的不均匀性给光谱分析带来的误差,对每 50 个脉冲激光得到的光谱信号进行平均得到一组光谱数据,每个样品有 5 个光谱数据。实验采用的激光能量为 75.90 mJ,多次能量之间的相对标准偏差(RSD)值为 0.323%。

2.2 实验样品

选用某化肥厂提供的包含一定元素浓度梯度的 15 个复合肥样品作为实验样品。为了提高实验稳定性,实验前用压片机对样品进行压片,使样品表面比较平整,压力为 6 t。为了避免前一个脉冲产生的

微粒影响后面的等离子体,减弱多次击打造成烧蚀坑影响后续的实验稳定性,将压好的片放置在以一定的速度均匀旋转的测试平台上。同时为了减少空气击穿对实验稳定性的影响,将激光聚焦透镜的焦点调到样品表面以下 2 mm。取其中 10 个样品(A1~A10)建立定标模型,剩余 5 个(B1~B5)作为待测样品,具体的组分含量分别如表 1,2 所示。这样的选取依据主要是把元素含量相差比较小的样品分开,减少由于含量接近不具有明显区分度的误差。

表 1 定标样品中各组分含量(质量分数,%)

Table 1 Calibration samples content of each component (mass fraction, %)

Sample	N	P	K	Nutrient
A1	22.16	8.94	16.35	47.45
A2	20.10	11.88	14.11	46.09
A3	19.35	13.12	14.97	47.44
A4	18.77	9.86	17.75	46.39
A5	18.25	13.68	15.77	47.70
A6	17.44	14.28	17.08	48.80
A7	14.60	16.35	19.80	50.75
A8	14.30	14.84	20.33	49.47
A9	16.11	16.59	17.18	49.87
A10	19.55	15.53	13.04	48.13

表 2 检验样品中各组分含量(质量分数,%)

Table 2 Detect samples content of each component (mass fraction, %)

Sample	N	P	K	Nutrient
B1	22.87	10.15	14.25	47.26
B2	21.15	11.68	13.60	46.43
B3	16.71	14.59	18.21	49.52
B4	15.81	15.20	18.74	49.74
B5	15.14	15.87	19.16	50.17

3 实验结果与分析

3.1 LIBS 图的定性分析

脉冲激光分作用于 A1~A10 号样品,激发形成等离子体,光谱仪探测到的 A1 样品的部分等离子体发射光谱信号如图 2 所示。利用 NIST 数据库可以标示出 N,P 和 K 元素的特征谱线。N 和 P 为非金属元素,其原子激发能级较大,实验中探测到的谱线强度较弱,能够明显探测到的 N 谱线为 746.635 nm,P 谱线为 253.476 nm。K 作为易电离的金属元素,谱线较多且强度较大,常用的特征谱线有 404.40,404.72,766.31 和 769.70 nm。通过分析发现,K 谱线在 766.31 和 769.70 nm 发生严重的自蚀现象,一般不能作为分析谱线,本文采用 404.40 nm 作为分析谱线。

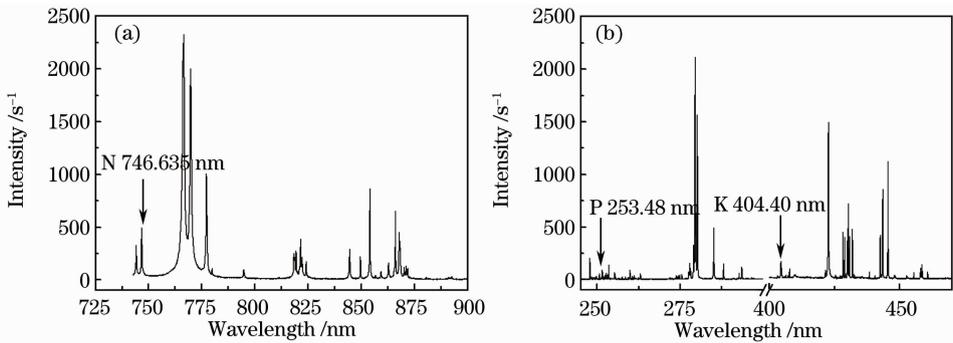


图 2 在 75.90 mJ 激光作用下 N,P 和 K 的光谱图。(a)第七通道;(b)第一通道和第三通道

Fig. 2 Emission spectra of N, P and K under 75.90 mJ laser induced. (a) VII channel; (b) I and III channel

3.2 N,P 和 K 的定量分析

图 3 所示为采用赛伯-罗马金公式进行线性回归得到的 N,P 和 K 各元素特征谱线强度与元素含量之间的拟合关系曲线,其拟合度分别为 0.56, 0.88 和 0.82。分析结果表明,采用这种常规的线性分析方法得到的拟合结果线性关系不强。为了实现 N,P 和 K 元素的同步准确测量,采用多变量分析方法——偏最小二乘法进行定量分析。

偏最小二乘法是将原始光谱数据通过线性组合,进行降维得到一组新的变量,这些变量可以称为

PLS 因子。然后利用这些 PLS 因子作为新变量进行多元线性回归^[16]。

建立 PLS 回归模型后以回归系数(R),定标均方根误差(RMSEC)作为已经建立的 PLS 回归模型的评价指标。其中 RMSEC(V)可以计算得到

$$\epsilon_{\text{RMSEC}}(V) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}}, \quad (1)$$

式中 n 为定标样品的个数, \hat{y}_i 和 y_i 分别为第 i 个样品的参考含量和预测含量。

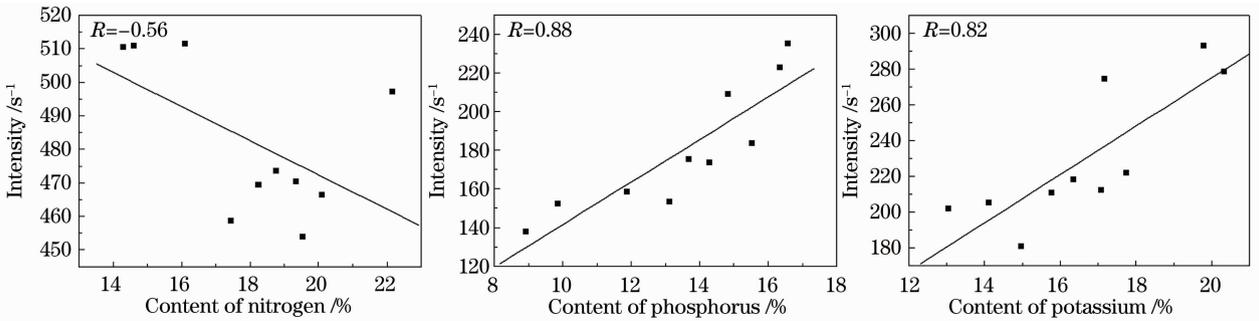


图3 氮磷钾元素质量分数与光谱强度的线性拟合曲线

Fig. 3 Linear fitting curves of the measured intensity of N, P and K to the mass concentration of them

针对 N, P 和 K 元素分别所在的第七、第一和第三通道的全部光谱数据进行归一化处理作为 PLS 分析的输入数据, 结合 A1~A10 样品的 N, P 和 K 元素含量, 可以分别建立相应元素的定量分析模型。以上过程建立的回归模型的 R 和 RMSEC 列于表 3 中, 各元素的参考值和模型预测值之间的拟合曲线则如图 4 所示。从表 3 和图 4 可知, 模型定标的回归系数均高于 0.988, 定标均方根误差较

低, 这表示定标样品的参考含量和预测含量具有良好的对应关系。

表 3 PLS 回归模型的 R 和 RMSEC 值

Table 3 R and RMSEC value of PLS regression model

Element	Calibration	
	R	RMSEC (mass fraction, %)
N	0.989	0.346
P	0.999	0.093
K	0.988	0.337

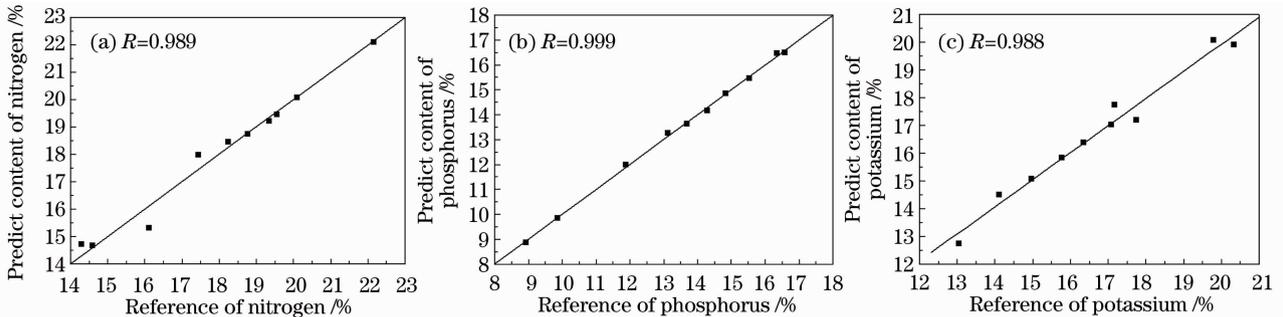


图 4 定标样品中参考含量和预测含量的拟合曲线。(a) N 元素的回归模型; (b) P 元素的回归模型; (c) K 元素的回归模型

Fig. 4 Fitting curve of calibration samples and prediction samples' contents in the reference samples

(a) Regression model of N; (b) regression model of P; (c) regression model of K

3.3 定量分析模型检验

基于上述预测模型, 本实验对 B1~B5 这 5 组检验样品进行预测。将 B1~B5 重复 4 次测量的光谱数据分别代入由定标样品建立的 PLS 分析模型, 分别计算得到其中的 N, P 和 K 元素含量的 LIBS 预测值、计算均值绝对误差和重复测量的 RSD。把预测值与参考值进行对比分析, 得到图 5 所示的检测样品 B1~B5 中 N, P 和 K 元素参考含量与预测含量的比较结果。

图 5 中的误差棒表示重复测量的标准偏差, 对样品的 N 元素分析, 预测平均值与参考含量的绝对误差在 0.03% 至 0.60% 质量分数之间, 重复测量的 RSD 值在 3.04% 至 5.88% 之间; 对样品的 P 元素

分析, 预测平均值与参考含量的绝对误差在 0.24% 至 1.03% 质量分数之间, 其 SD 值为 0.39~1.44 之间, 重复测量的 RSD 值在 2.37~11.67 之间; 对样品的 K 元素分析, 预测平均值与参考含量的绝对误差在 0.18% 至 0.96% 质量分数之间, 其 SD 值为 0.33~1.71 之间, 重复测量的 RSD 值在 1.71~12.40 之间。以上数据显示测量的结果较为理性。

需要说明的是, 一般情况下使用 LIBS 技术在空气中测量样品 N 元素含量是需要考虑到空气中的氮气对测量结果的影响的, 可是对于复合肥来说, 样品本身 N 元素的含量较高, 由上述分析可知, 采用该方法能够实现大气环境下化肥中 N 元素的定量分析。

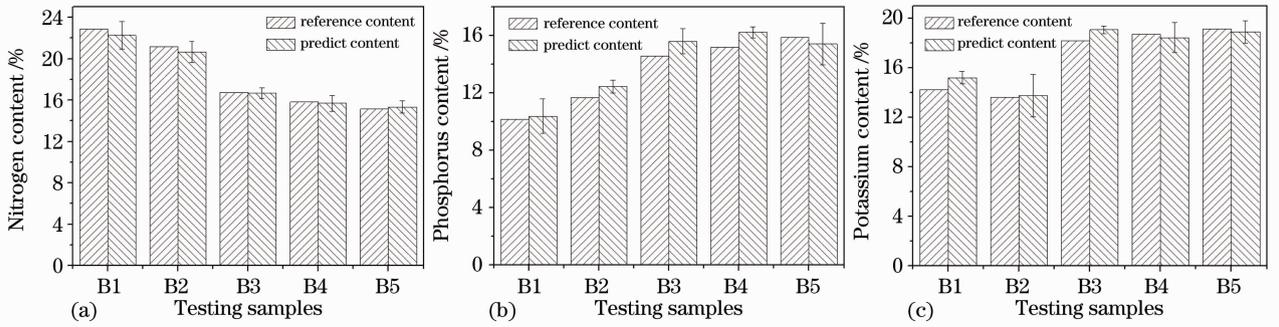


图5 检测样品 B1~B5 中 N,P 和 K 元素参考含量与预测含量的比较(均为质量分数)。(a) N 元素的对比模型; (b) P 元素的对比模型;(c) K 元素的对比模型

Fig. 5 Ccomparison between reference content and predicted content of N, P and K from B1~B5 (mass fraction).

(a) Comparison model of N; (b) comparison model of P; (c) comparison model of K

3.4 评价指标

为了评估整个预测模型的整体精确度,引入预测平均相对误差(REP)^[17]:

$$\epsilon_{\text{REP}} = \frac{100}{N_V} \sum_{i=1}^{N_V} \left| \frac{\hat{c}_i - c_i}{c_i} \right| \quad (2)$$

式中 N_V 为光谱的有效个数, c_i 为参考含量, \hat{c}_i 为预测含量。

预测精确度引入平均相对标准偏差进行评价^[17]:

$$R_{\text{SD}} = \frac{100}{N_{\text{conc}}} \sum_{k=1}^{N_{\text{conc}}} \frac{\sigma_{c_k}}{C_k} \quad (3)$$

式中 $\sigma_{c_k}^2 = \frac{\sum_{i=1}^p (\hat{c}_{ik} - c_k)^2}{p-1}$, N_{conc} 为不同含量样品的个数, p 为每个含量所测量的次数, σ_{c_k} 为 c_k 含量的标准偏差。

检测限(LOD)可以计算得到^[17]:

$$L_{\text{OD}} = 3\sigma_a/b \quad (4)$$

式中 σ_a 为样品含量标准偏差的平均值; b 为由定标样品的预测值与参考值建立的线性回归模型的斜率^[18]。

由(2)~(4)式,分别计算化肥预测样品中 N,P 和 K 元素的 REP,RSD 和 LOD 值,得到的结果如表 4 所示。

表 4 基于元素含量的分析结果(质量分数,%)

Table 4 Based on the analysis of element content (mass fraction, %)

Element	REP	RSD	LOD
N	4.11	6.89	0.16
P	7.33	2.64	0.21
K	6.61	2.13	0.50

REP 值反映的是测量样品预测含量与参考含量之间的误差。它主要受到测量值与参考值的影

响。本实验中测量值的误差主要来源于光谱数据的采集以及对光谱数据的处理方法。光谱数据可以从更新实验台架以及实验设备上得到改善。在分析方法上,采用的偏最小二乘法是一种回归的方法,回归过程本身会存在着一定的误差。而作为参照的参考样品含量是由传统的电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)获得的,由于 N,P 和 K 元素含量较高,样品测量过程中需要进行多次的溶样与稀释,因此该参考含量的值也存在一定的误差,但是作为目前常用的测量方法,仍可取其测量出来的值作为参考值。从表 4 中的数据可以看到,对 3 种元素的 REP 值分析分别为 4.11%,7.33%和 6.61%质量分数,均在 10%质量分数以下,误差在合理范围内^[17]。

此处 RSD 值反映的是整个测量过程的稳定性问题。影响 RSD 的因素包括:样品成分的均匀度、激光能量的稳定性、收光的角度以及收光效果、样品表面激发出来的等离子体分布是否均匀等^[19,20]。从表 4 看到本次实验测量 3 种元素的 RSD 值分别为 6.89%,2.64%和 2.13%质量分数,实验的平均相对标准偏差较小,稳定性较好。

LOD 值反映的是模型的最低检测极限,对于化肥,N,P 和 K 3 种元素是主要养分,其质量分数一般在 10%以上,含量比较高。从表 4 看出本实验 3 种元素的 LOD 值分别为 0.16%,0.21%和 0.50%质量分数,远小于 10%质量分数满足化肥成分检测的要求。

4 结 论

利用 LIBS 技术分析复合肥样品中 N,P 和 K 元素的含量。选用了 10 个已知样品作为对象,使用偏最小二乘法对测量出的光谱数据进行分析,建立

了 N,P 和 K 元素的回归模型;然后使用该模型来预测出 5 个样品的相应元素的含量;将预测到的含量与使用传统电感耦合等离子体发射光谱法的分析结果进行对比;最后使用三个常用的评价标准来进行评价测量值。测量值中的 N,P 和 K 元素与参考值比较其 REP 值分别为:4.11%,7.33%和 6.61% 质量分数;RSD 值分别为 6.89%,2.64%和 2.13% 质量分数;LOD 值分别为 0.16%,0.21%和 0.50% 质量分数。研究表明,利用 LIBS 技术能够快速、准确、一次测量同时检测出复混肥中 N,P 和 K 元素的含量,应用于化肥行业当中能够有效地实现复混肥质量在线控制。

参 考 文 献

- 1 Fertilizer and soil conditioner National Standardization Technical Committee. Determination of potassium content for compound fertilizers potassium tetraphenylborate gravimetric method[S]. GB/T8574-2002
复混肥料中钾含量测定-四苯硼酸钾重量法[S]. GB/T8574-2002
- 2 Wang Mingzhao, Xue Li, Zhou He *et al.*. Accurate determination of potassium fertilizer by flame emission spectrometry [J]. *Journal of Instrumentation and Analysis Monitoring*, 2004, (2): 36~38
王明兆,薛莉,周鹤等.火焰发射光谱法精确测定化肥中钾的含量[J].*仪器仪表与分析监测*, 2004, (2): 36~38
- 3 Liu Hongzhi, Liu Li, Li Xuan *et al.*. Determination of 12 toxic elements in fertilizers by CCD-ICP-AES[J]. *Journal of Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2007, 26(6): 29~32
刘红志,刘丽,李宣等. CCD-ICP-AES 内标法同时测定化肥中 12 种有害元素[J]. *分析实验室*, 2007, 26(6): 29~32
- 4 L. Barrette, S. Turmel. On-line iron-ore slurry monitoring for realtime process control of pellet making processes using laser-induced breakdown spectroscopy. graphitic vs. total carbon detection[J]. *Spectrochimica Acta, Part B*, 2001, 56(6): 715~723
- 5 Miki Kurihara, Koji Ikeda, Yoshinori Izawa *et al.*. Optimal boiler control through real-time monitoring of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Opt.*, 2003, 42(30): 6159~6165
- 6 Yao Shunchun, Lu Jidong, Lu Zhimin *et al.*. Influence of sample morphology on laser ablation properties of coal[J]. *Acta Optica Sinica*, 2009, 29(4): 1126~1130
姚顺春,陆继东,卢志民等.样品形态对燃煤的激光烧蚀特性影响分析[J].*光学学报*, 2009, 29(4): 1126~1130
- 7 Xie Chengli, Lu Jidong, Li Pengyan *et al.*. Quantitative analysis of ash component in coal by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2009, 30(2): 0329~0332
谢承利,陆继东,李鹏艳等.激光诱导击穿光谱法分析燃煤的灰成分[J].*中国工程热物理学报*, 2009, 30(2): 0329~0332

- 8 Yao Shunchun, Lu Jidong, Pan Shenghua *et al.*. Analysis of unburned carbon in coal fly ash by using laser-induced breakdown spectroscopy in deep UV[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, 37(4): 1114~1117
姚顺春,陆继东,潘圣华等.粉煤灰未燃碳的深紫外激光诱导击穿光谱分析[J].*中国激光*, 2010, 37(4): 1114~1117
- 9 Xu Hongguang, Guan Shicheng, Fu Yuanxia *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of the trace metal element Pb in soil[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, 34(4): 577~581
许洪光,管士成,傅院霞等.土壤中微量重金属元素 Pb 的激光诱导击穿光谱[J].*中国激光*, 2007, 34(4): 577~581
- 10 L. Burgio, K. Melessanaki, M. Doulgieridis *et al.*. Pigment identification in paintings employing laser-induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(3): 905~913
- 11 Y. Groisman, M. Gaft. On-line analysis of potassium fertilizers by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2010, 65(8): 744~749
- 12 Chen Kai, Lu Jidong. Detection of potassium in compound fertilizer with laser breakdown spectroscopy [J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2011, 23(2): 293~297
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
- 13 Li Ping, Lu Jidong, Xie Chengli *et al.*. Influence of moisture on plasma character of laser-induced pulverized coal[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, 36(4): 828~832
李婷,陆继东,谢承利等.水分对激光诱导煤粉等离子体特性影响的研究[J].*中国激光*, 2009, 36(4): 828~832
- 14 Pan Shenghua, Lu Jidong, Yao Shunchun *et al.*. Impact of metallurgical structure on laser induced steel plasma[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, 37(8): 2126~2130
潘圣华,陆继东,姚顺春等.金相组织对激光诱导钢铁等离子体的影响[J].*中国激光*, 2010, 37(8): 2126~2130
- 15 Shunchun Yao, Jidong Lu, Junyan Li *et al.*. Multi-elemental analysis of fertilizer using laser-induced breakdown spectroscopy couple with partial least squares regression [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2010, 25(11): 1733~1738
- 16 Du Yipping, Pan Teying, Zhang Yulan. Application of Chemometrics [M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2008. 159~165
杜一平,潘铁英,张玉兰.化学计量学应用[M].北京:化学工业出版社, 2008. 159~165
- 17 J. B. Sirven, B. Bousquet, L. Canioni *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy of composite samples: comparison of advanced chemometrics methods [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(5): 1462~1469
- 18 M. C. Ortiz, L. A. Sarabia, A. Herrero *et al.*. Capability of detection of an analytical method evaluating false positive and false negative (ISO11843) with partial least squares [J]. *Intell Lab. Syst.*, 2003, 69(1-2): 21~33
- 19 D. A. Cremers, L. J. Radziemski. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [M]. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2006
- 20 A. W. Miziolek, V. Palleschi, I. Schechter. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) Fundamentals and Applications [M]. London: Cambridge University Press, 2006