

基于元素粒子比的土壤重金属元素快速分析方法研究

谷艳红^{1,2} 赵南京¹ 马明俊¹ 孟德硕¹ 余洋¹ 王寅¹ 胡丽¹ 方丽¹ 贾尧¹ 王园园¹
刘建国¹ 刘文清¹

¹中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

²中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

摘要 由于自由定标法-激光诱导击穿光谱(CF-LIBS)需要元素归一化, 多元素同时参与计算, 土壤中微量元素谱线较弱, 计算 Saha-Boltzmann 斜线困难, 因而采用元素粒子比方法对多种国家标准土壤样品和实地采集的土壤样品中 Cr 的含量进行了预测。通过 Saha-Boltzmann 方程计算了等离子体中 Cr、Si、Fe 3 种元素的等离子体温度, 以 Al I 309.284 nm 特征谱线的 Stark 展宽计算了等离子体电子密度, 验证了实验条件下等离子体处于局部热平衡(LTE)状态。结合 Saha-Boltzmann 方程和 Saha 方程, 计算土壤样品等离子体中 Cr、Si 元素的粒子比, 从而计算出 Cr 元素在土壤样品中的含量。实验对国家标准土壤样品中 Cr 的预测相对误差在 7% 以内, 对实地采集土壤样品中 Cr 的预测相对误差最大值为 16.438%。研究结果表明元素粒子比方法可以用于土壤中 Cr 含量的快速分析, 提高了 LIBS 技术用于土壤元素含量快速探测的优势。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 土壤; 元素粒子比; Cr 元素; Saha-Boltzmann 方程

中图分类号 O657.3

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201542.1115002

Rapid Measurement of Particle Ratio in Soil by Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Gu Yanhong^{1,2} Zhao Nanjing¹ Ma Mingjun¹ Meng Deshuo¹ Yu Yang¹ Wang Yin¹
Hu Li¹ Fang Li¹ Jia Yao¹ Wang Yuanyuan¹ Liu Jianguo¹ Liu Wenqing¹

¹Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

²University of Science and Technology of China, Hefei, Anhui 230026, China

Abstract Calibration-free laser induced breakdown spectroscopy (CF-LIBS) requires that the elements be normalized, various elements are involved in calculation. However, the spectral line of microelements in the soil is weak, and it is difficult to draw the Saha-Boltzmann plot. The element particle ratio method is used to calibrate the concentration of Cr in soils from a variety of national standard samples as well as local acquisition. The temperature of the plasma is calibrated from Saha-Boltzmann equation and the electron density is determined from the line width of Al I 309.284 nm. The assumption of the local thermal equilibrium (LTE) is validated by the McWhirter criterion. The particle ratio of Cr and Si is calculated by Saha-Boltzmann plot and Saha equation. The concentration of Cr can be calculated. The relative error for the national standard soil samples is less than 7%, and is less than 16.438% for the field collected samples. The results indicate that the element particle ratio method can be used in the concentration analysis of Cr in soils to improve performance of the LIBS technique in rapid detection of soil element content.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; soil; element particle ratio; chromium; Saha-Boltzmann equation

OCIS codes 300.6365; 300.2140; 300.6210; 350.5400

收稿日期: 2015-06-09; 收到修改稿日期: 2015-07-10

基金项目: 国家863计划(2013AA065502, 2014AA06A513)、国家自然科学基金(61378041)、安徽省杰出青年科学基金(1508085JGD02)

作者简介: 谷艳红(1989—), 女, 博士研究生, 主要从事土壤重金属测量技术等方面的研究。E-mail: yhgu@aiofm.ac.cn

导师简介: 赵南京(1976—), 男, 研究员, 博士生导师, 主要从事环境污染光学与光谱学监测新技术与方法等方面的研究。

E-mail: njzhao@aiofm.ac.cn(通信联系人)

1 引言

土壤是农作物生长的基础,是农业发展的重要条件。随着现代化进程的逐步加快,工厂废水的随意排放以及工业废弃物的任意堆积,将导致土壤以及农作物中重金属元素的含量超标,直接危害人类的身体健康,因此需要对土壤中重金属元素的含量进行现场检测。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是将高能脉冲激光聚焦在样品表面,烧蚀样品产生激光等离子体,分析等离子体发射光谱从而反演样品中各金属元素的含量^[1-3]。相比于电感耦合等离子体质谱法、原子吸收光谱法等常规土壤检测方法,LIBS技术可以实现无需样品预处理、快速、多元素同时探测分析^[4-6]。

自由定标结合 LIBS 方法(CF-LIBS)是由 Ciucci 等^[7]提出的一种无需定标曲线,直接对待测样品中所有元素含量进行分析的方法。目前,CF-LIBS 方法已经较为广泛地应用于多种材料样品的元素含量分析^[8-9]。Corsi 等^[10]采用 CF-LIBS 方法对人体头发组织中金属元素的含量进行了定量分析,实现了头发中有害重金属元素的快速检测;Pandhija 等^[11-12]将 CF-LIBS 方法用于珊瑚骨骼中多种元素含量的分析,同时利用 CF-LIBS 方法对工业污染土壤样品中 Cd、Co、Pb 等多种重金属元素的含量进行定量分析;Kumar 等^[13]利用 CF-LIBS 方法实现了对工业污泥中的重金属元素 Cr、Pb 的定量分析;Pedarnig 等^[14]应用 CF-LIBS 方法对钢铁合金中多种氧化物材料进行定量分析,其中大部分样品中的氧化物含量预测结果的绝对误差小于 2%;孙对兄等^[15]基于 CF-LIBS 方法对铝合金样品成分进行定量分析,预测结果与标准值吻合较好;陈兴龙等^[16]采用自由定标的方法对炉渣中的主要成分进行定量分析,得到了 4 种主要元素的质量百分比,预测结果相对误差除 Mg 以外均在 5%~15% 之间。

本文结合 CF-LIBS 方法,采用元素粒子比方法对国家标准土壤样品以及实地采集的土壤样品中 Cr 元素的含量进行了预测。结合 Saha-Boltzmann 方程和 Saha 方程计算等离子体中 Cr、Si 两种元素的原子数以及粒子数与原子数的比值,计算了两种国家标准土样中 Cr 元素的含量以及 4 种实地采集的土壤样品中 Cr 元素的含量,实现了无标准样品条件下土壤样品中 Cr 元素含量的预估。

2 实验

2.1 实验系统

土壤 LIBS 实验装置如图 1 所示。实验采用 Nd:YAG 激光器作为激发光源,激光器的输出波长为 1064 nm,工作频率为 1 Hz,单脉冲激光能量为 100 mJ,脉宽为 6 ns。脉冲激光经过焦距为 100 mm 的聚焦透镜穿过空间约束半球上的小孔垂直聚焦在土壤样品表面产生等离子体。半球形空间约束半球的直径为 10 mm,激光等离子体在空间约束半球中心产生、膨胀,等离子体发射光谱因空间约束半球得到增强。实验过程中为了减小土壤灰尘散射对等离子体发射光谱的影响,对空间约束半球做通空气处理。为了避免脉冲激光对土壤样品的重复打点,提高样品信息采集的均匀性和稳定性,将土壤样品置于二维旋转工作平台上,由激光器触发运动。等离子体发射光谱信号经过光纤传输至光栅光谱仪(AVS-DESKTOP-USB2 光谱仪,Avantes,光谱探测范围为 200~500 nm,分辨率为 0.08~0.12 nm)进行分光探测。

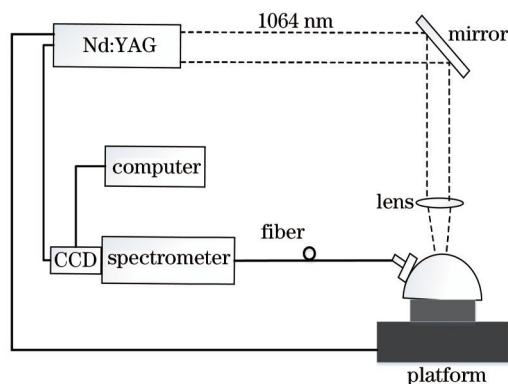


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of LIBS experimental setup

为了减小实验中的随机噪声,采用多次测量求平均值的方法提高光谱信号的稳定性,实验测量的每个光谱数据是20个激光脉冲产生的等离子体信号累积平均的结果,实验数据采集的门延时为2 μs,门宽为10 μs,每个土壤样品重复测量10次。

2.2 实验样品

实验样品分为两类,一类是2种不同的国家标准土壤样品,另一类是实地采集于安徽省铜陵市4个不同区域的自然土壤。将每种土壤样品烘干研磨后称取3 g,在3 MPa的压力下压制直径为3 cm的土片。实验采集的土壤样品中微量金属元素的含量经过电感耦合等离子体发射光谱(ICP-OES)方法进行标准化测量,表1为2种国家标准土壤样品中部分元素的含量和4种实地采集土壤样品经过ICP-OES方法测量的部分微量元素的含量。其中SiO₂的含量是占土壤样品的百分比,4种实地采集样品土壤类型为黄红壤,SiO₂含量为查证国家标准土壤样品中SiO₂的含量值。

表1 土壤样品中部分元素的含量(mg/kg)

Table 1 Element composition of the soil samples (mg/kg)

Sample	Cd	Cu	Ni	Cr	Zn	Fe	SiO ₂ /%
GBW07410	0.09	23.2	27.6	66.0	72.8	32200	65.64
GBW07411	28.2	65.4	24.2	59.6	3800	55790	47.96
1#	2.215	1230	34.15	98.94	191.5	39100	56.93
2#	4.454	495.8	24.53	86.78	231	32660	56.93
3#	0.8781	461	19.05	75.58	86.22	36080	56.93
4#	3.801	458.8	37.31	89.16	317.6	40250	56.93

3 结果与讨论

3.1 等离子体电子密度计算

等离子体电子密度 N_e 是判定等离子体是否处于局部热平衡(LTE)状态的重要参数。在等离子体发射光谱中,特征谱线展宽的主导因素是 Stark 展宽,是电子对辐射原子的碰撞造成的发射特征谱线的展宽,可以通过特征谱线的半峰全宽(FWHM)计算等离子体电子密度。相对于电子对原子谱线的展宽,离子碰撞主要引起谱线的不对称性,忽略离子的展宽效应,谱线的 FWHM 与电子密度 N_e 之间的关系为^[12]

$$\Delta\lambda_{FWHM} = 2\omega \frac{N_e}{10^{16}}, \quad (1)$$

式中 ω 为对应特征谱线的电子碰撞参量。由于土壤中 Si 元素含量较高,Fe、Ca 等元素谱线丰富,自吸收效应明显,因此实验以 Al I 309.284 nm 特征谱线的 FWHM 计算等离子体电子密度 N_e 。Stark 展宽机制造成的特征谱线主要是 Lorentz 线型,图 2 为 GBW07410 样品 Al I 309.284 nm 特征谱线图,实线为 Lorentz 拟合结果,谱线的 $\Delta\lambda_{FWHM}$ 为 0.118 nm,拟合相关系数为 0.994。忽略其他展宽机制的影响,计算得到的电子密度为 $2.277 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。6 种样品的电子密度计算结果如表 2 所示。

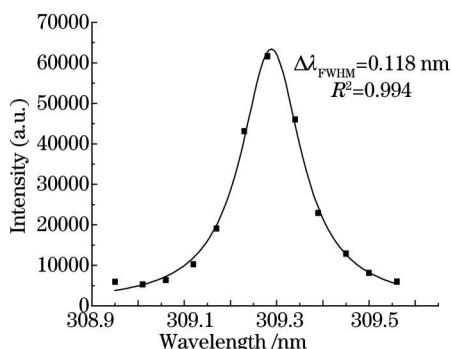


图2 土壤样品中 Al I 309.284 nm 谱线 Lorentz 拟合示意图

Fig.2 Lorentzian fitting for Al line at 309.284 nm for the soil sample

表2 土壤样品中等离子体电子密度

Table 2 Plasma electron density in soil samples

Sample	Electron density /cm ⁻³	FWHM	R ²
GBW07410	2.277×10 ¹⁷	0.118	0.994
GBW07411	2.408×10 ¹⁷	0.125	0.985
1#	2.253×10 ¹⁷	0.117	0.986
2#	2.346×10 ¹⁷	0.121	0.992
3#	2.252×10 ¹⁷	0.117	0.993
4#	2.281×10 ¹⁷	0.128	0.989

3.2 等离子体温度

当激光等离子体处于局部热平衡状态下,等离子体温度可以统一表示电子温度和离子温度,等离子体温度可以确定该部分等离子体的性质。某种原子或离子在各能级上的布居数满足 Boltzmann 分布,而原子或离子从上能级*j*发射光谱跃迁至下能级*i*的光谱强度 I_{ji} 可表示为^[17]

$$I_{ji} = FC_s g_j A_{ji} \frac{\exp(-E_j/k_b T)}{U(T)}, \quad (2)$$

式中 C_s 为待测元素的浓度, A_{ji} 为对应特征谱线的跃迁几率, g_j 为该元素原子(或离子)能级*j*的简并度, k_b 为波尔兹曼常量, $U(T)$ 为该原子(或离子)在温度 T 下的配分函数, F 为实验参量。对(2)式两边取对数,可得

$$\ln \frac{I_{ji}}{g_j A_{ji}} = -\frac{E_j}{k_b T} + \ln \frac{FC_s}{U(T)}. \quad (3)$$

为了提高计算精度,考虑原子上能级 E_j 的取值范围有限,各元素在不同的等离子体温度及电子密度下离化程度不同,等离子体中离子数 n^{II} 和原子数 n^I 可由 Saha 方程表示,即^[17]

$$\frac{n^{II}}{n^I} = \frac{2(2\pi m_e k_b T)^{3/2} U^{II}(T)}{h^3 N_e U^I(T)} \exp(-E_{ion}/k_b T), \quad (4)$$

对于离子特征谱线光谱强度,上式采用 Saha-Boltzmann 方程修正为

$$\ln \frac{I_{ji}}{g_j A_{ji}} - \ln \left(\frac{22\pi m_e k_b T^{3/2}}{h^3 N_e} \right) = -\frac{E_j + E_{ion}}{k_b T} + \ln \frac{FC_s}{U(T)}, \quad (5)$$

式中 h 为普朗克常量, m_e 为电子质量, E_{ion} 为原子电离能。(1)式和(2)式结合,可表示为

$$\left(\ln \frac{I_{ji}}{g_j A_{ji}} \right)^* = -\frac{(E_j)^*}{k_b T} + \ln \frac{FC_s}{U(T)}. \quad (6)$$

等离子体温度计算采用 Saha-Boltzmann 平面法,计算 3 种元素(Fe、Si、Cr)的温度,其中 Fe 元素的原子电离能为 7.902 V, Si 元素的原子电离能为 8.152 V, Cr 元素的原子电离能为 6.767 eV,参与 Saha-Boltzmann 平面法计算的 3 种元素的特征谱线参数如表 3 所示。图 3 为 GBW07410、GBW07411 两种样品中 3 种元素的 Saha-Boltzmann 斜线,表 4 为 Fe、Si、Cr 3 种元素在不同的样品中计算得到的等离子体温度,以及 3 种元素等离子体

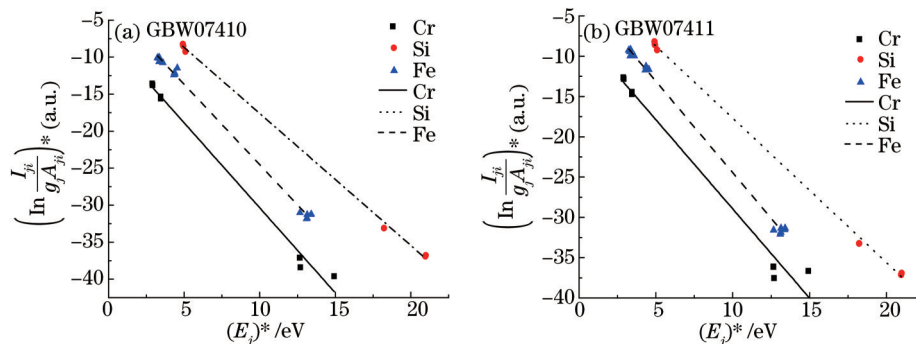


图3 Fe、Si、Cr 3种元素在土壤样品中的 Saha-Boltzmann 斜线

Fig.3 Saha-Boltzmann plots for elements Fe, Si and Cr in soil samples

温度的平均值。由图3和表4可知,3种元素的等离子体温度在5000 K~6700 K之间,每种元素在不同样品中的温度相近。

表3 特征谱线相关参数

Table 3 Physical parameters for selected spectral lines

Element	Wavelength /nm	E_j	g_j	A_{ji} /s^{-1}
Cr I	357.870	3.464	9	1.48×10^8
Cr I	359.520	3.450	7	1.50×10^8
Cr I	425.435	2.913	9	3.15×10^7
Cr I	427.481	2.900	7	3.07×10^7
Cr II	282.237	8.160	16	2.3×10^8
Cr II	283.563	5.920	12	2.0×10^8
Cr II	284.325	5.855	8	9.2×10^7
Si I	250.690	4.954	5	5.47×10^7
Si I	252.411	4.920	1	2.22×10^8
Si I	252.851	4.930	3	9.04×10^7
Si I	288.158	5.082	3	2.17×10^8
Si II	385.602	10.074	4	4.40×10^7
Si II	412.807	12.839	6	1.49×10^8
Si II	413.089	12.839	8	1.74×10^8
Fe I	344.061	3.603	7	1.71×10^7
Fe I	357.010	4.386	11	6.76×10^7
Fe I	358.119	4.320	13	1.02×10^8
Fe I	363.146	4.371	9	5.17×10^7
Fe I	367.991	3.368	9	1.38×10^6
Fe I	371.993	3.332	11	1.62×10^7
Fe I	385.991	3.211	9	9.69×10^6
Fe I	388.628	3.241	7	5.29×10^6
Fe I	404.581	4.549	9	8.62×10^7
Fe II	238.204	5.203	12	3.13×10^8
Fe II	239.563	5.222	10	2.59×10^8
Fe II	240.489	5.237	8	1.96×10^8
Fe II	259.940	4.768	10	2.35×10^8
Fe II	273.955	5.511	8	2.21×10^8
Fe II	275.574	5.484	10	2.15×10^8

表4 不同土壤样品中3种元素的等离子体温度

Table 4 Plasma temperature for three elements in soil samples

Sample	Fe temperature /K	Cr temperature /K	Si temperature /K	Average/K
GBW07410	5420	5042	6500	5654
GBW07411	5483	5050	6650	5728
1#	5508	5047	6506	5687
2#	5472	5020	6520	5671
3#	5450	5042	6552	5681
4#	5327	5034	6517	5626

通常情况下,等离子体的LTE状态是根据McWhirter标准判定的,即^[12]

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} \Delta E_{\max}^3 \text{ cm}^{-3}, \quad (7)$$

式中 ΔE_{\max} 为发射光谱跃迁能级的最大能级差,由于5种样品等离子体温度相近,取其最大值6650 K, ΔE_{\max} 为Cu I 202.434 nm,能级差为6.123 eV,计算结果表明,满足等离子体LTE条件的电子密度

$N_e > 2.996 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$, 均满足等离子体 LTE 状态。

3.3 Cr 元素含量计算

当等离子体满足 LTE 状态, 由 Saha-Boltzmann 斜线可得拟合曲线斜率 q^* , 由(6)式可知:

$$q^* = \ln \frac{FC_s}{U(T)}. \quad (8)$$

同一实验条件下, 实验参量 F 值相同, 元素原子浓度可表示为

$$C_s = U(T) \exp(q^*) / F. \quad (9)$$

(8)式和(9)式是 CF-LIBS 定量分析的过程, 由于 CF-LIBS 需要实验样品中所有元素参与计算, 对于基体成分比较复杂的土壤样品使用困难, 因此简化 CF-LIBS 方法, 采用元素粒子比的方法对待测元素进行定量分析。等离子体中电子密度不同, 各元素的离化程度也不同, 同一元素粒子数为原子数 n^I 和离子数 n^{II} 的和, 元素粒子数与其含量成正比, 假设土壤中 Si 元素的含量已知, 则有

$$\frac{n_{Cr}^I + n_{Cr}^{II}}{n_{Si}^I + n_{Si}^{II}} = \frac{C_{Cr} / A_{Cr}}{C_{Si} / A_{Si}}, \quad (10)$$

式中 n_{Cr}^I , n_{Cr}^{II} , C_{Cr} 分别为 Cr 元素在等离子体中的原子数、离子数以及 Cr 元素在土壤中的含量, n_{Si}^I , n_{Si}^{II} , C_{Si} 分别为 Si 元素在等离子体中的原子数、离子数以及 Si 元素在土壤中的含量, A_{Cr} , A_{Si} 为 Cr 元素和 Si 元素的相对原子质量。由(9)式和(10)式可知, Cr 元素在土壤中的含量可由等离子体中 Cr 元素与 Si 元素的粒子数比值计算得出。

对于两个国家标准样品 GBW07410 和 GBW07411, 土壤中的 Si 元素含量是已知的, 结合 Saha-Boltzmann 方程(5)式和 Saha 方程(4)式, 计算得到 Cr 元素在实验样品中的含量与实际含量对比如图 4 所示。

由图 4 可知, 采用元素粒子比方法对 Cr 元素的预测结果相对误差分别为 4.013% 和 6.542%。实地采集的土壤样品成分比较复杂, 土壤类型为黄红壤, SiO_2 均值含量为 56.93%, 假设同一地区实地采集的 4 种土壤样品中 Si 元素的含量一致且均为土壤含量的 56.93%, 利用(10)式, 结合 Saha-Boltzmann 方程(1)式和 Saha 方程(3)式, 计算 Cr 元素在实际土壤样品中的含量, 计算结果与实际含量对比如图 5 所示。

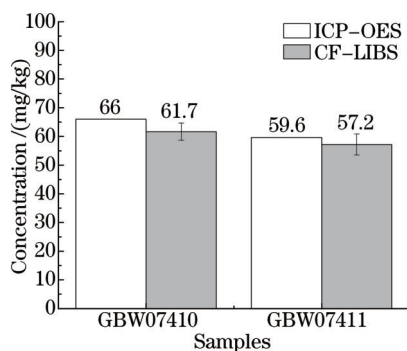


图 4 标准土壤样品中 Cr 的自由定标法预测结果

Fig.4 Predicted results for Cr in national standard soil samples by CF-LIBS

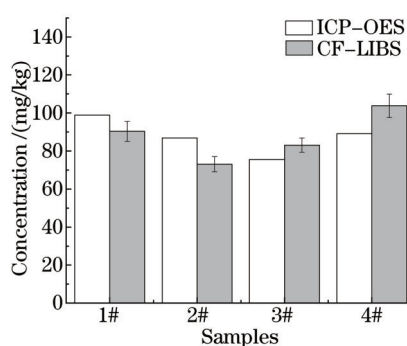


图 5 实地采集土壤样品中 Cr 的自由定标法预测结果

Fig.5 Predicted results for Cr in field collected soil samples by CF-LIBS

由图 5 可知, 采用元素粒子比方法对实际土壤中 Cr 元素的含量进行定量分析, 计算最大预测误差为 16.438%, 最小预测误差是 8.695%, 可以用于土壤中 Cr 元素含量的预估, 实现土壤中 Cr 元素含量的快速筛查。定量分析预测误差可能是由于实际土壤中 Si 元素的含量是未知的, 并且 4 种同一地区的土壤中 Si 元素的含量也并不一定相同, Si 元素是土壤中的主要元素, 含量较大, 特征谱线自吸收效应较其他微量元素大, 因此实验样品的基体效应会影响定量分析的精度。

4 结 论

结合自由定标法原理, 采用元素粒子比方法预测国家标准土壤样品以及实地采集的 4 种土壤样品中 Cr 的含量。等离子体电子密度 N_e 通过计算 Al I 309.284 nm 的 Stark 展宽求得, 通过 Saha-Boltzmann 斜线计算

Cr、Fe、Si 3种元素的等离子体温度。结合 Saha-Boltzmann 方程和 Saha 方程可以求得等离子体中 Cr、Si 元素原子数以及离子与原子的比值,等离子体中 Cr、Si 元素的粒子数与其含量有关。实验结果表明:对于国家标准土壤样品,由于 Si 的含量已知,采用元素粒子比方法可以得到样品中 Cr 的含量,预测相对误差小于 7%;对于实地采集的土壤样品,预估土壤中 Si 的含量,采用元素粒子比方法可以预测土壤中 Cr 的含量,预测相对误差小于 16.438%。由于实地采集的土壤样品中 Si 的精确含量未知,并且 4 种土壤样品中 Si 的含量并不一定相同,Si 在土壤样品中含量较大,特征谱线的自吸收效应较其他元素明显,因此元素粒子比方法应用于实地采集土壤样品中 Cr 的含量预测误差相对较大,但可以近似反映土壤样品中 Cr 的含量,可以用于实际土壤中 Cr 元素含量的快速筛查。

参 考 文 献

- 1 M Arab, N Bidin, Z H Rizvi, *et al.*. Comparison study of two commercial spectrometers for heavy metal analysis of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. *Photonic Sensors*, 2014, 4(1): 63-69.
- 2 W Li, L Huang, M Yao, *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.
- 3 N Aparna, N J Vasa, R Sarathi, *et al.*. Feasibility study for detecting copper contaminants in transformer insulation using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Physics A*, 2014, 117(1): 281-288.
- 4 Meng Deshuo, Zhao Nanjing, Liu Wenqing, *et al.*. Quantitative measurement of Cr in soil using laser induced breakdown spectroscopy combined with standard addition method[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(7): 0715002.
孟德硕,赵南京,刘文清,等.激光诱导击穿光谱结合标准加入法定量检测土壤中的 Cr[J]. *中国激光*, 2014, 41(7): 0715002.
- 5 Shen Yueliang, Yao Shunchun, Pan Gang, *et al.*. Influence of binder on laser-induced breakdown spectroscopy measurement of unburned carbon in fly ash[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(3): 0315003.
沈跃良,姚顺春,潘刚,等.粘合剂对激光诱导击穿光谱技术测量粉煤灰未燃碳的影响[J]. *中国激光*, 2014, 41(3): 0315003.
- 6 Chen Xinglong, Dong Fengzhong, Tao Guoqiang, *et al.*. Fast lithology identification by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(12): 1215001.
陈兴龙,董凤忠,陶国强,等.激光诱导击穿光谱在地质录井岩性快速识别中的应用[J]. *中国激光*, 2013, 40(12): 1215001.
- 7 A Ciucci, M Corsi, V Palleschi, *et al.*. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 1999, 53(8): 960-964.
- 8 E D' Andrea, S Pagnotta, E Grifoni, *et al.*. A hybrid calibration free/artificial neural networks approach to the quantitative analysis of LIBS spectra[J]. *Applied Physics B*, 2015, 118(3): 353-360.
- 9 Liu Zhihai, Li Linqing. The application of calibration-free laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Technology Innovation and Application*, 2014, 14: 25-26.
刘志海,李林青.自由定标法在激光诱导等离子光谱中的应用[J]. *科技创新与应用*, 2014, 14: 25-26.
- 10 M Corsi, G Cristoforetti, M Hidalgo, *et al.*. Application of laser-induced breakdown spectroscopy technique to hair tissue mineral analysis[J]. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6133-6137.
- 11 S Pandhija, A K Rai. *In situ* multielemental monitoring in coral skeleton by CF-LIBS[J]. *Applied Physics B*, 2009, 94(3): 545-552.
- 12 S Pandhija, N K Rai, A K Rai, *et al.*. Contaminant concentration in environmental samples using LIBS and CF-LIBS[J]. *Applied Physics B*, 2010, 98(1): 231-241.
- 13 R Kumar, A K Rai, D Alamelu, *et al.*. Monitoring of toxic elements present in sludge of industrial waste using CF-LIBS[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2013, 185(1): 171-180.
- 14 J D Pedarnig, J Heitz, B Praher, *et al.*. Analysis of oxide materials in steel industry by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Metallurgical Analysis*, 2012, 32(8): 9-12.
J D Pedarnig, J Heitz, B Praher, 等.应用无标定激光诱导击穿光谱法分析钢铁工业中氧化物材料[J]. *冶金分析*, 2012, 32(8): 9-12.
- 15 Sun Duixiong, Su Maogen, Dong Chenzhong, *et al.*. Quantitative analysis of element concentration in Al alloy by using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(7): 4571-4576.
孙对兄,苏茂根,董晨钟,等.基于激光诱导击穿光谱技术的铝合金成分定量分析[J]. *物理学报*, 2010, 59(7): 4571-4576.
- 16 Chen Xionglong, Dong Fengzhong, Wang Qi, *et al.*. Quantitative analysis of slag by calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(12): 3289-3293.
陈兴龙,董凤忠,王琦,等.自由定标激光诱导击穿光谱技术在炉渣成分定量分析中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(12): 3289-3293.
- 17 D A Cremers, L J Radziemski. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy*[M/OL]. West Sussex: Wiley, 2006.

栏目编辑:吴秀娟