

基于偏振分辨 LIBS 技术的土壤重金属检测研究

余洋^{1**}, 赵南京^{2*}, 孟德硕², 马明俊², 兰智高¹

¹黄冈师范学院电子信息学院, 湖北 黄冈 438000;

²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

摘要 为提高土壤重金属激光诱导击穿光谱(LIBS)特征谱线的信背比(SBR)和稳定性,并降低元素检测限,研究了土壤 LIBS 连续背景辐射以及 Fe、Pb、Ca、Mg 等 4 种元素特征分立谱线的偏振特性,对比分析了有、无偏振条件下元素特征谱线的相对标准偏差(RSD)、SBR 与检测限。结果表明:4 种元素的特征谱线 Fe I : 404.581 nm、Pb I : 405.780 nm、Ca I : 422.670 nm 和 Mg I : 518.361 nm 及其相应连续背景辐射的偏振度分别为 0.27、0.17、0.25、0.23 和 0.70、0.64、0.69、0.67。偏振分辨 LIBS(PRLIBS)技术使得 4 条特征谱线 Fe I : 404.581 nm、Pb I : 405.780 nm、Ca I : 422.670 nm 和 Mg I : 518.361 nm 的 RSD 分别降低了 3.28%、2.2%、3.24% 和 1.34%。PRLIBS 技术有效抑制了连续背景辐射,4 种元素特征谱线的 SBR 分别提高了 5.59、5.67、5.30、7.35 倍。在有、无偏振条件下,Pb 元素的检测限分别为 17.4×10^{-6} 和 39.4×10^{-6} , 偏振条件下的检测限为无偏振条件下的 44%。以上研究结果为进一步提升土壤重金属的 LIBS 定量分析能力提供了数据支撑。

关键词 光谱学; 土壤重金属; 激光诱导击穿光谱; 偏振; 信背比; 检测限

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201845.0811001

Detection of Heavy Metals in Soil Based on Polarization Resolved LIBS Technique

Yu Yang^{1**}, Zhao Nanjing^{2*}, Meng Deshuo², Ma Mingjun², Lan Zhigao¹

¹School of Electronic Information, Huanggang Normal University, Huanggang, Hubei 438000, China;

²Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

Abstract In order to decrease the limit of detection of elements and improve signal-to-background ratio (SBR) and the stability of characteristic spectral lines of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of heavy metals in soil, we study the polarization property of four characteristic discrete spectral lines of Fe, Pb, Ca, Mg elements and continuous background radiation of LIBS in soil, and analyze the limit of detection, SBR and relative standard deviation (RSD) of characteristic spectral lines of elements under the conditions of polarization and no-polarization. The results indicate that the polarization degree of four characteristic spectral lines Fe I : 404.581 nm, Pb I : 405.780 nm, Ca I : 422.670 nm, Mg I : 518.361 nm and corresponding continuous background radiation are 0.27, 0.17, 0.25, 0.23 and 0.70, 0.64, 0.69, 0.67, respectively. The polarization resolved LIBS (PRLIBS) technology makes RSD of four characteristic spectral lines Fe I : 404.581 nm, Pb I : 405.780 nm, Ca I : 422.670 nm, Mg I : 518.361 nm decrease by 3.28%, 2.2%, 3.24% and 1.34%, respectively. Continuous background radiation is effectively depressed by PRLIBS technology, and SBR of four characteristic spectral lines is increased by 5.59, 5.67, 5.30, 7.35 times, respectively. Under the conditions of polarization and no-polarization, the limits of detection of heavy metal Pb are 17.4×10^{-6} and 39.4×10^{-6} , respectively, limit of detection under polarization is 44% that of non-polarization. Above results provide data support for further improving quantitative analysis ability of LIBS on heavy metal in soil.

Key words spectroscopy; heavy metal of soil; laser-induced breakdown spectroscopy; polarization; signal to

收稿日期: 2018-01-31; 修回日期: 2018-03-18; 录用日期: 2018-03-23

基金项目: 湖北省知识创新专项(2018CFC862)、国家 863 计划(2014AA06A513, 2013AA065502)、国家自然科学基金(61378041)、安徽省科技重大专项(16030801117)、安徽省科技攻关项目(1501041119)

* E-mail: njzhao@aiofm.ac.cn; ** E-mail: yuyang@hgnu.edu.cn

background ratio; limit of detection

OCIS codes 300.6210;140.3440; 350.5400

1 引言

激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术通过经透镜会聚的激光脉冲作用在待测样品上, 样品表面瞬间产生高温、高密度的等离子体, 随后等离子体冷却过程中会辐射出与物质元素相对应的光谱信息, 据此对物质元素进行定性以及定量分析。LIBS 技术具有诸多优点, 如: 能对不同形态的样品进行分析、多元素同时检测、快速在线分析、样品无损检测等, 并在诸多领域展开了相应的研究^[1-14]。在土壤重金属检测方面: 谷艳红等^[1]采用元素粒子比方法对土壤中的重金属元素 Cr 的含量进行分析, 结果表明, 预测国家标准土壤中 Cr 含量的相对误差在 7% 以内; Yi 等^[2]采用小波变换背景去除算法结合标准加入法对土壤中的 Pb 元素进行了定量检测, 该方法使得 Pb 含量的预测方均根误差由 303×10^{-6} 减小到 25.7×10^{-6} ; Fu 等^[3]提出了一种提高 LIBS 技术定量分析能力的快速变量选择方法, 与传统方法相比, 该方法预测的方均根误差和 R^2 因子均有较好的结果。高功率密度的激光脉冲与物质相互作用的初期会产生较强的连续背景辐射, 表征物质成分信息的元素特征分立谱线会叠加, 甚至湮没在连续背景辐射之中。由于连续背景辐射的衰减寿命要小于特征分立谱线, 目前一般通过时间分辨的方法来减弱或消除连续背景辐射对特征谱线测量和分析的影响, 即通过数字脉冲延时发生器 (如 DG535) 来严格控制激光脉冲发射与光谱信号采集之间的延迟时间。时间分辨 LIBS 技术的测量结果与诸多实验参数密切相关, 且对操作人员的要求较高, 因而限制了时间分辨 LIBS 方法的推广和应用。

偏振分辨 LIBS (PRLIBS) 近年来得到了较快发展。Liu 等^[15]利用飞秒双脉冲激光对 Si 材料进行烧蚀, 首次发现了连续背景辐射的近全偏振现象, 尤其是在紫外波段, 连续谱的偏振度大于 95%, 而元素特征分立谱线的偏振度却很低; Penczak 等^[16]采用飞秒单脉冲对 Al 材料的偏振特性展开研究, 分析了激光能量、激光聚焦位置、激光入射角、探测角度以及激光偏振态等参数对 LIBS 光谱偏振度的影响; Zhao 等^[17]利用飞秒单脉冲激光对 Cu 和石墨等离子体光谱的偏振特性进行分析; Liu 等^[18]利用纳秒单脉冲激光对 Al 材料进行烧蚀, 分析了激光能

量密度和激光聚焦位置等对光谱偏振特性的影响; Liu 等^[19]利用纳秒单脉冲激光对 Al 靶材的偏振特性进行分析, 研究了偏振度随激光能量密度和探测角度的变化。目前的研究对象主要是针对 Si、石墨以及金属材料 Al、Cu 等。土壤基体的特性复杂多变, 目前对于土壤样品 LIBS 光谱偏振特性的研究工作尚未见报道。

本文重点针对土壤样品的 LIBS 连续背景辐射及元素特征分立谱线的偏振特性开展研究工作, 通过对比分析有、无偏振条件下特征谱线的相对标准偏差 (RSD)、信背比 (SBR) 以及元素检测限, 期望能通过 PRLIBS 技术的相关研究在一定程度上提高土壤中重金属元素的 LIBS 定量分析能力。

2 实验装置

采用中心波长为 1064 nm、脉冲宽度为 6 ns 的 Nd:YAG 激光器 (Ultra 型, Quantel 公司, 法国) 作为激发光源, 激光脉冲经焦距 $f = 50$ mm 的平凸透镜 L_1 会聚后作用在样品上, 高功率密度的脉冲激光使样品表面瞬间产生等离子体。等离子体光谱信号接收系统由两个焦距 $f = 50$ mm 的平凸透镜 L_2 和 L_3 以及 Glan-Thompson 偏振棱镜 (α -偏硼酸钡, 通光波段为 200~1100 nm) 组成, 光谱信号通过接收系统后耦合进光纤并传输至光谱仪 (Mechelle 5000 型, Andor 公司, 英国) 进行分光, 光谱仪的测量范围为 200~850 nm, 光谱分辨率 $\lambda/\Delta\lambda = 5000$, 光谱信号最终由增强型电荷耦合器件 (ICCD, i-STAR 型, Andor 公司, 英国) 进行探测。实验系统原理图如图 1 所示。

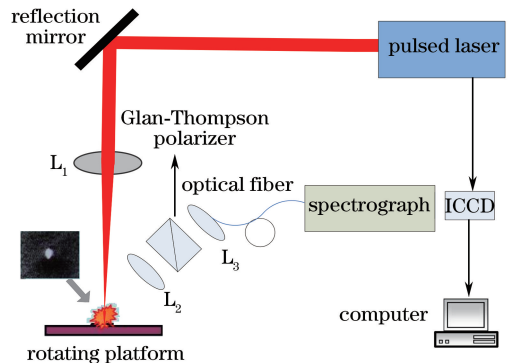


图 1 偏振实验系统原理图

Fig. 1 Schematic of polarization experimental apparatus

实验所用土壤样品经自然风干、研磨、过 100 目筛(100 目=0.15 mm)后,用电子天平称量 2.8 g 的样品,将其压制成直径为 30 mm、厚度为 2.6 mm 的圆饼状样品。用 $Pb(NO_3)_2$ 和去离子水配制 250 g/mL 的标准溶液,利用此标准溶液与土壤进行混合配制。含 Pb 土壤样品的浓度梯度如表 1 所示。

表 1 含不同浓度 Pb 的土壤样品

Table 1 Soil samples contained different concentrations of Pb

Serial number of soil sample	Mass fraction / 10^{-6}
1	100
2	200
3	300
4	400
5	500
6	600
7	700
8	800
9	900

3 结果与讨论

3.1 光谱测量

在高功率密度的激光脉冲与物质相互作用产生等离子体的初始阶段,由于韧致辐射过程以及自由电子和离子间的复合过程,LIBS 光谱中会产生较强的连续背景辐射,表征物质元素信息的特征分立谱线会叠加,甚至湮没在连续背景辐射中,这会严重影响 LIBS 光谱的测量和分析。当激光能量为 100 mJ、延迟时间为 0 μs 和采集门宽为 5 μs 时,有、无偏振条件下样品在 400~450 nm 波长范围内的 LIBS 光谱图如图 2 所示。

由图 2 可知:在无偏振条件下,元素特征分立谱线叠加在较强的连续背景辐射之上,这将会对 LIBS 定性和定量分析产生较大干扰;在有偏振条件下,

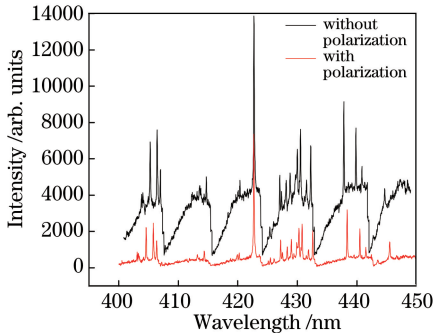


图 2 样品在 400~450 nm 波长范围内的光谱图

Fig. 2 Spectra of sample in the wavelength range of 400-450 nm

PRLIBS 较好地抑制了连续背景辐射,使得元素的特征分立谱线凸显出来。图 3 为重金属元素 Pb 的特征谱线 Pb I : 405.780 nm 在有、无偏振条件下的 LIBS 光谱图。

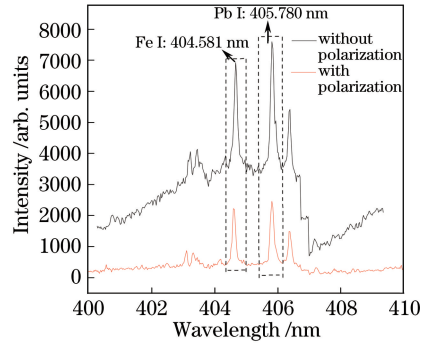


图 3 特征谱线 Pb I : 405.780 nm 在有、无偏振条件下的 LIBS 图

Fig. 3 LIBS spectra of characteristic spectral line Pb I : 405.780 nm under the conditions of polarization and non-polarization

3.2 偏振特性分析

对于部分偏振光而言,用 I_{max} 来表示振动方向占优势的光矢量强度,用 I_{min} 表示振动方向处于劣势的光矢量强度。部分偏振光可以看作是由线偏振光与自然光混合而成的,假设线偏振光的强度和总的光强分别用 I_p 和 I_t 表示,偏振度用 P 表示,则有:

$$I_p = I_{max} - I_{min}, \quad (1)$$

$$I_t = I_{max} + I_{min}, \quad (2)$$

$$P = \frac{I_p}{I_t} = \frac{I_{max} - I_{min}}{I_{max} + I_{min}}. \quad (3)$$

连续背景辐射和元素特征分立谱线的光谱强度 I 均满足马吕斯定律,则有:

$$I = A + B \cos^2 \theta, \quad (4)$$

式中: θ 为偏振角; A 和 B 均为常数。将(4)式代入(3)式中可得

$$P = \frac{B}{2A + B}. \quad (5)$$

在激光能量为 100 mJ、延迟时间为 0 μs 和采集门宽为 5 μs 的条件下,在 0~360° 偏振角范围内,每隔 20° 旋转 Glan-Thompson 偏振棱镜。在各偏振角下测量 3 组实验数据,每组数据由 10 次激光脉冲累加而成,最终的光谱强度为 3 组实验数据的平均值。图 4 和图 5 分别示出特征谱线 Pb I : 405.780 nm 及其相应的连续背景辐射光谱强度随偏振角的变化。

图 4 和图 5 表明,元素的特征分立谱线和连续背景辐射的光谱强度均较好地符合马吕斯定律,特

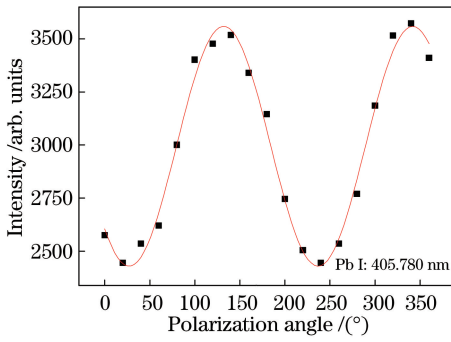


图 4 特征谱线 Pb I :405.780 nm 光谱强度随偏振角的变化

Fig. 4 Variation of spectral intensity of characteristic spectral line Pb I : 405.780 nm with polarization angle

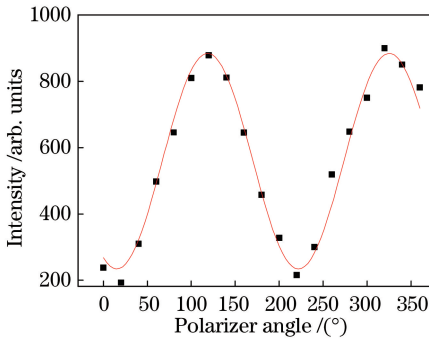


图 5 连续背景辐射光谱强度随偏振角的变化

Fig. 5 Variation of spectral intensity of continuous background radiation with polarization angle

征谱线 Fe I : 404.581 nm、Pb I : 405.780 nm、Ca I : 422.670 nm 和 Mg I : 518.361 nm 及其相应的连续背景辐射的偏振度分别为 0.27、0.17、0.25、0.23 和 0.70、0.64、0.69、0.67，连续背景辐射的偏振度高于元素特征分立谱线的偏振度。偏振条件下土壤 LIBS 光谱中的连续背景辐射得到有效抑制，而元素特征分立谱线受影响相对较小。表 2 为 4 条特征谱线及其相应连续背景辐射的偏振度。

表 2 4 条特征谱线及其相应连续背景辐射的偏振度

Table 2 Polarization degree of four characteristic spectral lines and corresponding continuous background radiation

Characteristic spectral line /nm	Polarization degree	Continuous background radiation /nm	Polarization degree
Fe I : 404.581	0.27	403.5-404.0	0.70
Pb I : 405.780	0.17	405.0-405.4	0.64
Ca I : 422.670	0.25	421.0-421.4	0.69
Mg I : 518.361	0.23	517.7-518.0	0.67

3.3 定量对比分析

3.3.1 光谱稳定性

光谱稳定性是光谱测量中一个十分重要的参数，一般用 RSD 来描述光谱稳定性。在有、无偏振条件

下，均测量 5 组实验数据，每组数据由 20 次激光脉冲累加而成。对比分析了 4 条特征谱线 Fe I : 404.581 nm、Pb I : 405.780 nm、Ca I : 422.670 nm 和 Mg I : 518.361 nm 的 RSD，具体结果如图 6 所示。

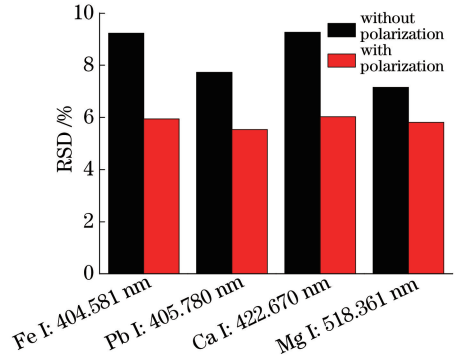


图 6 有、无偏振条件下的 RSD

Fig. 6 RSD under the conditions of polarization and non-polarization

由图 6 的结果可知：无偏振条件下，Fe I : 404.581 nm、Pb I : 405.780 nm、Ca I : 422.670 nm 和 Mg I : 518.361 nm 的 RSD 分别为 9.22%、7.73%、9.27% 和 7.15%；有偏振条件下，Fe I : 404.581 nm、Pb I : 405.780 nm、Ca I : 422.670 nm 和 Mg I : 518.361 nm 的 RSD 分别为 5.94%、5.53%、6.03% 和 5.81%。由于连续背景辐射具有一定的随机性和波动性，PRLIBS 有效抑制了连续背景辐射，提高了光谱的稳定性和重复性。与无偏振条件相比，有偏振条件下 4 条特征谱线的 RSD 分别下降了 3.28%、2.20%、3.24% 和 1.34%。

3.3.2 光谱的 SBR

对 4 条特征谱线 Fe I : 404.581 nm、Pb I : 405.780 nm、Ca I : 422.670 nm 和 Mg I : 518.361 nm 的 SBR 做进一步分析。表 3 为有、无偏振条件下样品中 4 条特征谱线的 SBR。

表 3 的结果表明，与无偏振条件下的 LIBS 光谱相比，PRLIBS 使得 4 条特征谱线 Fe I : 404.581 nm、Pb I : 405.780 nm、Ca I : 422.670 nm 和 Mg I : 518.361 nm 的 SBR 分别提高了 5.59%、5.67%、5.30 和 7.35 倍。

3.3.3 元素检测限

以土壤中的 Pb 元素为例，在有、无偏振条件下对比分析 LIBS 元素检测限。在激光能量为 100 mJ、延迟时间为 1 μs 和采集门宽为 5 μs 的条件下，每个浓度的土壤样品均测量 5 组实验数据，每组数据由 20 次激光脉冲累加而成，最终 Pb 元素的光谱强度为 5 组实验数据的平均值。图 7 和图 8 分

表 3 有、无偏振条件下 4 条特征谱线的 SBR

Table 3 SBR of four characteristic spectral lines under the conditions of polarization and non-polarization

Condition	SBR			
	Fe I : 404.581 nm	Pb I : 405.780 nm	Ca I : 422.670 nm	Mg I : 518.361 nm
Polarization	3.28	3.88	9.33	2.62
Non-polarization	18.33	21.99	49.43	19.25

别示出了无偏振和有偏振条件下 LIBS 光谱强度与 Pb 元素浓度之间的关系。

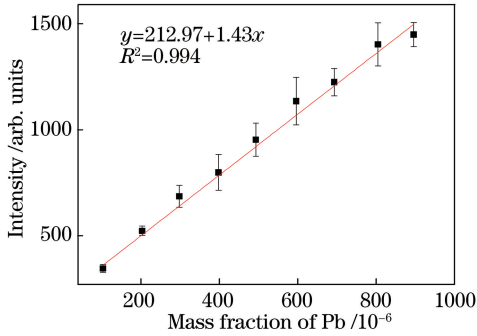


图 7 无偏振条件下元素 Pb 的定标曲线

Fig. 7 Calibration curve of Pb without polarization

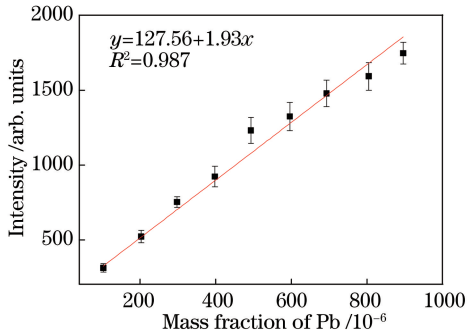


图 8 有偏振条件下元素 Pb 的定标曲线

Fig. 8 Calibration curve of Pb with polarization

元素的检测限为

$$c_L = \frac{3S_B}{k}, \quad (6)$$

式中： c_L 为元素的检测限； S_B 为空白背景的标准偏差； k 为定标曲线的斜率。

有、无偏振条件下 Pb 元素检测限的对比结果如表 4 所示。

表 4 有、无偏振条件下 Pb 的检测限

Table 4 Limit of detection of Pb under the conditions of polarization and non-polarization

Condition	k	S_B	$c_L/10^{-6}$
Polarization	1.43	18.8	39.4
Non-polarization	1.93	11.2	17.4

由表 4 可知，偏振条件下 Pb 元素的检测限得以降低，约为无偏振条件下的 44%。

4 结 论

土壤 LIBS 光谱中连续背景辐射和元素特征谱线均具有偏振特性，并且连续背景辐射的偏振度大于特征分立谱线。PRLIBS 技术提高了光谱的稳定性和 SBR，降低了重金属元素的检测限。在土壤重金属 LIBS 测量中，利用 PRLIBS 技术能够有效地抑制土壤 LIBS 光谱中的连续背景辐射，可在一定程度上提高 LIBS 技术对元素检测的定量分析能力。

致谢 感谢安徽省环境光学监测技术重点实验室、中国科学院环境光学与技术重点实验室、国家环境保护环境光学监测技术重点实验室和国家环境光学监测仪器工程技术研究中心提供的实验设备。

参 考 文 献

- [1] Gu Y H, Zhao N J, Ma M J, *et al.* Rapid measurement of particle ratio in soil by laser induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(11): 1115002.
谷艳红, 赵南京, 马明俊, 等. 基于元素粒子比的土壤重金属元素快速分析方法研究 [J]. 中国激光, 2015, 42(11): 1115002.
- [2] Yi R X, Guo L B, Zou X H, *et al.* Background removal in soil analysis using laser-induced breakdown spectroscopy combined with standard addition method [J]. Optics Express, 2016, 24(3): 2607-2618.
- [3] Fu X, Duan F J, Huang T T, *et al.* A fast variable selection method for quantitative analysis of soils using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(6): 1166-1176.
- [4] Hu L, Zhao N J, Liu W Q, *et al.* Quantitative analysis of Pb in water based on multivariate calibration with LIBS [J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(6): 0630001.
胡丽, 赵南京, 刘文清, 等. 基于多元校正的水体 Pb 元素 LIBS 定量分析 [J]. 光学学报, 2015, 35(6): 0630001.
- [5] Zhu G Z, Guo L B, Hao Z Q, *et al.* Detection of

- metal element in water using laser-induced breakdown spectroscopy assisted by nebulizer[J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(2): 024212.
- 朱光正, 郭连波, 郝中骥, 等. 气雾化辅助激光诱导击穿光谱检测水中的痕量金属元素[J]. *物理学报*, 2015, 64(2): 024212.
- [6] Díaz Pace D M, Miguel R E, Di Rocco H O, *et al.* Quantitative analysis of metals in waste foundry sands by calibration free-laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 131: 58-65.
- [7] Gottlieb C, Millar S, Günther T, *et al.* Revealing hidden spectral information of chlorine and sulfur in data of a mobile laser-induced breakdown spectroscopy system using chemometrics [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 132: 43-49.
- [8] Xin Y, Sun L X, Yang Z J, *et al.* *In-situ* analysis of solid steel samples with remote double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy system [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(7): 2255-2259.
- 辛勇, 孙兰香, 杨志家, 等. 基于一种远程双脉冲激光诱导击穿光谱系统原位分析钢样成分[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(7): 2255-2259.
- [9] Zhou W D, Li K X, Shen Q M, *et al.* Optical emission enhancement using laser ablation combined with fast pulse discharge[J]. *Optics Express*, 2010, 18(3): 2573-2578.
- [10] Wang Z, Feng J, Li L Z, *et al.* A non-linearized PLS model based on multivariate dominant factor for laser induced breakdown spectroscopy measurements [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(11): 2175-2182.
- [11] Wang J M, Yan H Y, Zheng P C, *et al.* Quantitative detection of nutrient elements in soil based on laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(11): 1111002.
- 王金梅, 颜海英, 郑培超, 等. 基于激光诱导击穿光谱定量检测土壤中营养元素的研究[J]. *中国激光*, 2017, 44(11): 1111002.
- [12] Yang W B, Li B C, Han Y L, *et al.* Quantitative analysis of trace oxygen concentration in argon and nitrogen based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2017, 44(10): 1011001.
- 杨文斌, 李斌成, 韩艳玲, 等. 激光诱导击穿光谱技术定量分析氩气和氮气中的痕量氧含量[J]. *中国激光*, 2017, 44(10): 1011001.
- [13] Zhu Y S, Li Y, Lu Y, *et al.* Study on identification method based on vector space model for geological cuttings using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(9): 2891-2895.
- 朱元硕, 李颖, 卢渊, 等. 基于向量空间模型的岩屑LIBS光谱分类识别方法[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(9): 2891-2895.
- [14] Yang H, Huang L, Liu M H, *et al.* Detection of cadmium in navel orange by laser induced breakdown spectroscopy combined with moving window partial least square [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(8): 083002.
- 杨晖, 黄林, 刘木华, 等. 激光诱导击穿光谱结合移动窗口偏最小二乘对脐橙中重金属 Cd 的检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(8): 083002.
- [15] Liu Y M, Singha S, Witt T E, *et al.* Observation of near total polarization in the ultrafast laser ablation of Si [J]. *Applied Physics Letters*, 2008, 93(16): 161502.
- [16] Penczak J S, Liu Y M, Gordon R J. Polarization resolved laser-induced breakdown spectroscopy of Al [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113: 13310-13317.
- [17] Zhao Y B, Singha S, Liu Y M, *et al.* Polarization resolved laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2009, 34(4): 494-496.
- [18] Liu Y M, Penczak J S, Gordon R J. Nanosecond polarization resolved laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Optics Letters*, 2010, 35(2): 112-114.
- [19] Liu J, Tao H Y, Gao X, *et al.* The polarization characteristics of single shot nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy of Al [J]. *Chinese Physics B*, 2013, 22(4): 044206.