

# 激光诱导击穿光谱在液体样品分析中的应用

杨 柳 陈燕萍 徐剑秋 盛政明

上海交通大学激光与等离子体教育部重点实验室, 上海 200240

**摘要** 介绍了激光诱导击穿光谱(LIBS)技术的原理,重点讨论了该技术在液体样品方面的技术发展和应用,分析并比较了选取不同样品形式(液体内部、液体表面、液体喷流、液滴以及将液体转化为固体等)的优劣,指出提高元素检测限的关键。液体LIBS技术因其可在线、快速检测等优点,在环境检测、污水处理、生物医药、工业控制等诸多方面具有巨大的应用潜力。

**关键词** 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 液体; 元素检测

中图分类号 O657.3 文献标识码 A doi: 10.3788/LOP51.100001

## Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Analysis of Liquids

Yang Liu Chen Yanping Xu Jianqiu Sheng Zhengming

Key Laboratory for Laser Plasmas, Shanghai Jiaotong University, Shanghai 200240, China

**Abstract** Following a brief introduction of the principle of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), the recent technical development and its application in liquid samples are reviewed. The merits and drawbacks of different forms of samples, such as liquid bulk, liquid surface, liquid jets, aerosols and solidifying solvent, are compared. Much effort in this technique development is devoted to the improvement of the limit of detection (LOD) of liquid elements. Due to its advantages such as online and rapid detection, the LIBS technique of liquid is supposed to have great potential of applications in many areas, such as environment detection, waste water treatment, biological medicine, industrial control, etc.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; liquid; element detection

**OCIS codes** 300.6365; 140.3440; 350.5400

## 1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是通过激光与待测样品相互作用产生等离子体发射光谱进行元素检测的新技术。该技术是伴随着激光器的发明而诞生的<sup>[1]</sup>,1960年美国科学家梅曼发明了世界上第一台激光器,随后 Brech 和 Cross<sup>[2]</sup>于1962年提出可以将激光作为光谱的激发源,1963年 Debras Guédon 等<sup>[3]</sup>利用 LIBS 对样品所含元素进行定量分析,检测到了 Al, Ba, Ca 等 25 种元素。由于检测的精度不够理想,所以在 20 世纪六七十年代 LIBS 处于实验室研究阶段,80 年代初 LIBS 技术被 Radziemski 和 Cremers<sup>[4-5]</sup>应用于空气中有害金属及非金属元素的检测。到 90 年代,随着激光器、分光仪和检测器等仪器性能以及激光、光学检测等相关技术的提高,LIBS 在基础研究和应用上均进入快速发展阶段,Okano 等<sup>[6]</sup>研究了非金属固体与激光相互作用中的物质转移规律,测定了激光能量与磁场之间的关系,Knopp 等<sup>[7]</sup>报道了 LIBS 可以用于溶液中金属离子的检测。继第一届 LIBS 国际会议于 2000 年在意大利召开后,国内也于 2011 年在青岛召开了第一届 LIBS 学术论坛(CSLIBS),LIBS 的发展在国内外均日渐成熟。如今 LIBS 技术被公认为一种前景宽广的元素分析技术<sup>[8]</sup>,被广泛应用于土壤成分检测<sup>[9]</sup>、冶金<sup>[10]</sup>、环境污染<sup>[11]</sup>、生物医药<sup>[12]</sup>、军事<sup>[13]</sup>、空间探索<sup>[14]</sup>等诸多领域。

由于激光烧蚀过程的通用性,LIBS 适用于各种形态的样品:固体、液体和气体<sup>[15-17]</sup>。目前,LIBS 对固体和气体样品的痕量分析和物质检测已广泛运用到实际生活中,例如食品的检测<sup>[18]</sup>和空气中重金属元素(Cd,

收稿日期: 2014-04-01; 收到修改稿日期: 2014-04-21; 网络出版日期: 2014-09-12

基金项目: 国家自然科学基金(11104259、11121504)、国家 973 计划(2014CB339800)

作者简介: 杨 柳(1990—),女,硕士研究生,主要从事激光诱导击穿光谱方面的研究。E-mail: miayoung@sjtu.edu.cn

导师简介: 徐剑秋(1969—),男,博士,教授,主要从事非线性光学方面的研究。E-mail: jqxu09@sjtu.edu.cn

Hg,Pb)的检测<sup>[19]</sup>。相对于固体和气体,液体样品受压力、波动、溅射和自吸收的影响,产生的等离子体寿命较短且温度较低,其LIBS信号的灵敏度、稳定性及可重复性远低于固体样品。这使得液体样品的分析难度大大增加,故最初对液体的研究主要集中在机理的探索,直到1984年,Cremers等<sup>[20]</sup>用激光脉冲直接对液体样品进行了元素成分分析。

目前用于液体元素分析的方法有很多<sup>[21]</sup>,例如电感耦合等离子体光谱法(ICP),原子荧光光谱法(AFS),原子吸收光谱法(AAS)和X射线荧光光谱法(XRF)等,它们最大的问题是样品必须经过复杂的预处理。LIBS与上述方法相比,虽然灵敏度还不够高,但其具有分析过程快速、多元素同时检测、操作简单、可实时控制和近似无损分析等诸多优点,并且是唯一可以直接分析液体样品成分的工具,特别是一些粘稠的液体,故可成为其他光谱检测手段的有效补充。例如用LIBS检测被核辐射污染的海水时,可以通过光纤把激光传输到海边并把产生的光谱信号输送回实验室以实现远程检测。这样不仅可以避免样品污染环境,也使得检测人员可以远离辐射等有潜在危险的环境。

本文重点介绍LIBS在液体样品方面的研究,对液体样品的不同形式进行了分析和比较,并讨论了LIBS在液体材料方面的应用与发展趋势。

## 2 液体LIBS基本原理

典型的实验装置如图1所示<sup>[22]</sup>。激光脉冲通过透镜聚焦到样品表面产生等离子体,该等离子体的光信号被收光器收集,经光纤耦合进入光谱仪,其延迟信号被探测器接收后送至计算机,并由相关软件记录。其中光与样品表面作用过程如图2所示<sup>[23]</sup>。

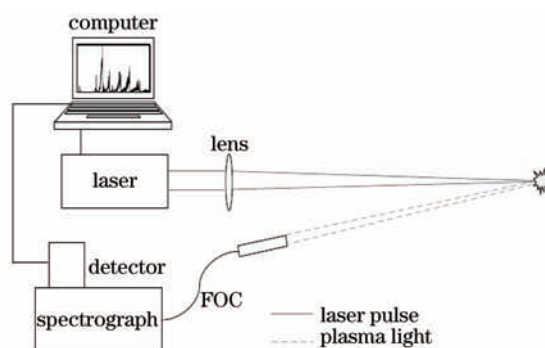


图1 LIBS实验装置原理图

Fig.1 Schematic experimental setup of LIBS

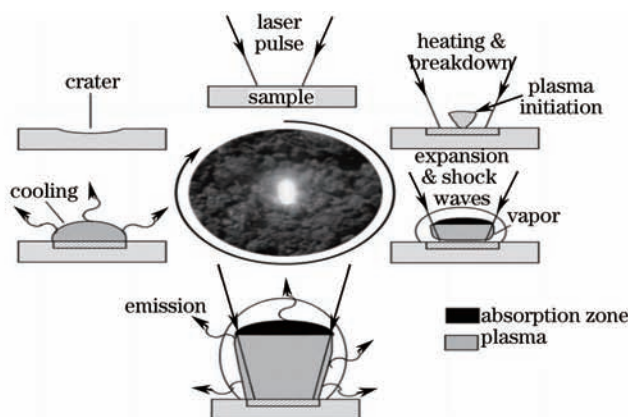


图2 LIBS过程周期图

Fig.2 Life cycle diagram in the LIBS process

LIBS是利用高强度的激光脉冲聚焦在待测样品表面或内部,光束聚焦在一个很小的分析点,局部形成高温,导致局部液体瞬间气化和电离并在样品上方形成一个寿命很短的等离子体,其温度在固体中可达 $10^4$  K,在液体中只能达到 $5 \times 10^3$  K。等离子体中包含高能量的自由电子、带电离子以及大量的中性粒子。随后,高温高能量的等离子体向外扩散并开始冷却,处于激发态的原子和离子在向下跃迁时产生弛豫现象,并发射

出带有标示性元素特征的光辐射,该信号被灵敏的光谱仪捕获并记录成光谱,通过对光谱的分析,就能得到材料中元素的种类及其含量等相关信息。

## 2.1 液体击穿机制

激光与液体相互作用产生等离子体的机理十分复杂,但与固体和气体相同的是都存在击穿过程。其击穿机制主要分为两种:雪崩电离机制(也称作级联电离机制)和多光子电离机制。产生雪崩电离需要初期在聚焦区域存在一定量的自由电子来充当“种子”电子,该电子可由杂质、热激发电子或多光子电离产生;另外一种多光子电离是非线性光学过程,只发生在高能量辐射以及波长为近红外或更短的区域,其击穿不完全依赖于“种子”电子或粒子间的相互碰撞作用<sup>[24]</sup>。当脉宽为纳秒量级时,击穿时伴随等离子体闪光;当激光脉冲宽度为飞秒及数皮秒量级时,击穿时有空泡产生,此时闪光现象已弱化。

## 2.2 原子发射光谱的产生

原子发射光谱记录的是待测样品中被激发的原子或离子中的价电子在能级跃迁中所辐射出的电磁波,一般处于从近红外到近紫外的波长范围。通常情况下,组成物质的分子和原子的核外电子处于基态能级,原子的电子受激发后跃迁到上能级,处于激发态的电子自发地返回到较低能级或者基态能级,同时通过电磁波的形式将能量释放出来图3给出了典型的 LIBS 谱<sup>[25]</sup>。LIBS 谱不仅可以揭示出待检测物质的组成元素,还可以给出检测元素的丰度。

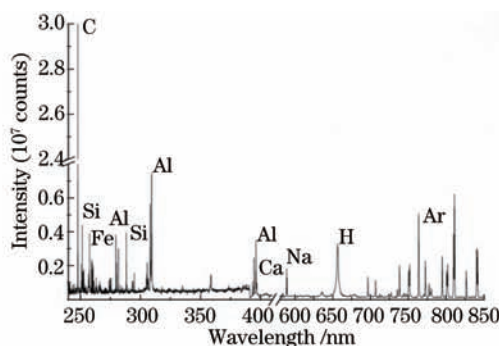


图3 LIBS 光谱结构示意图

Fig.3 Sample spectrogram of LIBS

## 3 液体 LIBS 重要参数与技术

LIBS 的核心是通过各种技术手段提高对样品中所含物质分子、原子的检测限(LOD)。这对液体 LIBS 也是一样的。由于 LIBS 光谱的形成过程较为复杂,它涉及到样品的汽化、激光与样品的相互作用、等离子体的形成、原子发射光谱的产生等过程。而这些过程受到诸多因素的影响,故不同的实验条件对 LIBS 光谱测量结果有不同的影响,比如不同的激光器参数,单双脉冲的选择以及探测的延迟时间都会导致不同的测量结果,很多研究者通过改进实验方法,拓宽且发展了该技术。

### 3.1 激光器参数

如上所述,由于 LIBS 光谱的产生取决于激光与液体作用过程中的电离击穿、吸收,最后产生的等离子体温度取决于激光各种参数,包括能量、波长、脉宽等。不同的激光光源引起的激光材料耦合特性不同,因此可以优化激光器参数以提高检测的灵敏度。徐媛等<sup>[26]</sup>研究了激光能量在 40~200 mJ 范围内  $K_2Cr_2O_7$  水溶液中 Cr 元素的 LIBS 信号强度,实验表明,当激光脉冲能量低于 40 mJ 时,几乎无法检测到 Cr 元素的 LIBS 信号,随着脉冲能量的增加,信号强度明显增强,同时背景信号也在增强,在 120 mJ 附近信背比达到最大,继续增大脉冲能量,信背比降低且容易使空气击穿导致光谱信号的重复性变差。

激光的脉冲宽度对检测结果也有一定的影响,相比于纳秒激光,采用皮秒、飞秒激光时不存在等离子体的屏蔽效应,材料不经过熔融阶段直接蒸发形成等离子体,烧蚀更有效,而且由于周期足够短,激光脉冲在样品的热力学状态改变之前就已结束,与等离子体间无相互作用,检测更精确。若采用纳秒激光,由于脉冲周期较长,样品经熔融后再蒸发形成等离子体,由于各元素的熔点差异而导致分馏效应,此外脉冲激光与等离子体和缓冲气体都存在相互作用,该过程导致化学计量成分很难完全代表待测样品的元素组成<sup>[27]</sup>。飞秒



LIBS技术是目前的一个研究热点,它不仅可以提高LIBS检测的可重复性,并且可以提高信号的强度和信背比。但是飞秒激光器价格高昂,对环境要求很高,不易维护,在某种程度上限制了飞秒LIBS技术的推广。

在激光波长方面,李颖等<sup>[28]</sup>以水溶液中Ca元素为研究对象,分别用1064/532 nm波长的激光探测分析,观察到1064 nm激光热烧蚀效应更强,诱导的等离子体具有更高的电子温度,通过复合作用使电子数衰减的速度较慢。由于波长和吸收率有一定的关系,选择适当的脉冲波长,与待测样品中元素的特征波长产生共振吸收,可以提高特征谱线的强度。

### 3.2 双脉冲技术

除了采用不同激光参数,双脉冲LIBS也是目前的一个研究热点,传统的单脉冲LIBS技术虽然操作比较简单,但是随着LIBS应用领域的不断扩展,对检测的可重复性和检测精度的要求越来越高。单脉冲LIBS由于激光脉冲的不稳定性,烧蚀过程的重复性不高以及背景噪声较大,使得单脉冲LIBS检测的标准偏差较大,而双脉冲LIBS则可以很好地克服这些缺点。它的思想是利用第一束脉冲作用在样品表面产生等离子体,经过一个短暂的延时,在其膨胀冷却后,第二束脉冲聚焦于该等离子体上,使得处于激发态的原子继续吸收能量,大大提高了辐射谱线的强度,但是由于背景噪声信号的强度几乎不变,双脉冲时信背比得到极大的提高。双脉冲的光源一般采用双脉冲激光器或两台激光器组合,前者光路结构更为紧凑,但脉冲间延时调节范围较小;后者则更为灵活,光束结构可操作性更强。双脉冲在组合方式上多采用同轴入射,两束激光作用在同一区域;也可采用正交或一定夹角入射的方式,两束激光聚焦在不同区域。1984年Cremers等<sup>[29]</sup>首次将双脉冲技术应用到液体LIBS中,测得水溶液中B的检测限为80  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ,并与单脉冲时做了比较(1200  $\mu\text{g}/\text{ml}$ ),为以后的双脉冲LIBS奠定了基础。与单脉冲技术相比,双脉冲LIBS在检测限方面有1~2个数量级的提升,Rifai等<sup>[29]</sup>使用双脉冲冲击穿含Fe, Pb, Au的水溶液,测得它们的检测限比单脉冲时有大幅下降。但是双脉冲LIBS技术成本较高,而且搭建复杂光路并精准控制两束激光脉冲间延迟对操作人员的技术要求很高,所以双脉冲LIBS技术还没有广泛应用于生产中,仍处于实验室研究阶段。

### 3.3 时间演化特性

典型的LIBS光谱是由若干线谱和连续谱复合而成的。激光脉冲与样品作用产生等离子体的初期,大量的电子和激发态离子相互发生剧烈碰撞,产生很强的韧致辐射,形成连续的背景谱线,会影响对光谱的检测。但是由于该背景辐射的衰减速度较快,所以通过合理地选取延迟时间和控制光谱的采集时间可以大大提高对线谱检测的灵敏度<sup>[30]</sup>,这也是促进LIBS技术实用化的重要因素。延时主要受等离子体寿命影响,具体取决于环境和激光波长等因素,对于不同的检测条件,需测定出最佳延迟时间,延时过短则不能获得高信背比的信号,延时过长则特征线谱的强度太小不方便检测。Feng等<sup>[31]</sup>在采用LIBS检测掺杂Pb的液体样品时,发现在135 ns时背景光对采集光谱的影响最小。Cahoon等<sup>[32]</sup>利用LIBS对配置的样品溶液进行痕量分析时,通过选择不同的延时,利用背景光的时间衰减特性使原子光谱信号得以优化,在1.75  $\mu\text{s}$ 附近获得最大的信背比。由于时间演化特性对探测器的要求很高,通常需要CCD相机,价格比较昂贵,限制了该技术在实际应用中的推广。针对此问题人们提出将偏振检测技术与LIBS技术相结合,即偏振分辨激光诱导击穿光谱技术(PRLIBS)。该技术是在光谱检测过程中利用偏振器件压制光谱中强度较高的连续谱,使线状谱更容易被分辨出来。PRLIBS不仅降低了对实验仪器的要求,对样品表面平整性的要求也较低。冯为蕾等<sup>[33]</sup>采用体积小、成本低的CCD作为探测器,通过新的驱动方法灵活控制了CCD的触发时间及积分时间,为开发低成本LIBS测量仪提供了技术依据。

### 3.4 检测限

近年来,关于液体LIBS的研究热点主要集中在提高检测限和灵敏度上。LIBS可以进行元素种类分析是因为光谱的波长与特定的元素一一对应,LIBS可以进行元素定量分析的原理是光谱的信号强度与元素的含量成正比关系。检测限是指在现有的实验条件下可以检测到该元素的最低浓度。值得注意的是,对于这一概念人们往往存在一个误解,即认为检测限(LOD)是可以测量的最小浓度值(LOQ)。事实上根据检测限只能对某一元素是否存在作出判断,或者说在这个浓度值刚好可以从背景信号中分辨出所需的谱线信号。两者之间的关系一般为LOQ是LOD的3.3倍。随着LIBS技术的不断更新,已经可以在不同的领域检测多达70多种元素,它们的检测限也在不断提升。1984年最初的液体样品检测限仅为1  $\mu\text{g}/\text{ml}$ <sup>[20]</sup>,2013年,

Pandhija等<sup>[34]</sup>在对Cd元素的检测中,得到该元素的检测限为 $0.16 \times 10^{-6}$ ,较之前的检测精度已有很大提高。

## 4 液体 LIBS 取样方法

较之于固体 LIBS 装置,液体 LIBS 装置的主要区别在于液体样品的取样方式,激光与液体相互作用时,通过改变激光的聚焦位置,可以使激光在液体内部或者液体表面发生击穿,这决定了液体 LIBS 存在 2 个独特物理现象:1) 在液体表面击穿时会产生表面激波;2) 在液体内部击穿时会产生空泡。这两种聚焦位置对应了两种不同的取样方式,可以导致不同的 LIBS 的检测限。除了上述两种基本的液体 LIBS 取样方式外,实际在用 LIBS 进行液体样品检测时,常用的液体样品形式有:液体内部、静止的液体表面、流动的液体表面、液体雾化以及将液体转化为固体等。它们各自有不同的特点,下面将逐一进行介绍。

### 4.1 液体内部

Cremers等<sup>[20]</sup>最初把激光束聚焦在液面之下来产生等离子体,但是实验结果发现只能观察到金属元素产生的共振原子谱线,未能观测到离子谱线,这是由于在液体内部等离子体冷却较快,离子和电子在连续背景光信号衰减之前就已经复合完成。这种取样方式的优点在于可通过光纤来传输激光和采集光谱信号,远距离在线探测一些大型的水箱或油槽。Giacomo等<sup>[35]</sup>将双脉冲激光聚焦在海水内部的钛靶,探测到Na元素的特征谱线,证明了实验的可重复性,推动了在线分析技术的应用。但是这种取样方式也有一定的局限性,因为激光脉冲要聚焦在液面以下,所以要求该液体对入射的激光和 LIBS 信号光是透明的;而且,由于存在液体的吸收作用以及液体中悬浮颗粒和小气泡的散射作用,等离子体辐射衰减迅速,导致信号光谱强度较弱。

研究表明采用双脉冲的方式<sup>[36]</sup>可以改善 LIBS 探测的信号,使第二个脉冲在前一个脉冲诱导的气泡中击穿,高温等离子体冷却较慢,有效地提高检测的灵敏度。类似地还可以往溶液中通入缓冲气体,气流也会使液体内部产生气泡,大大降低溶液对等离子体的影响<sup>[37]</sup>。Sakka等<sup>[38]</sup>使用 150 ns 的长脉冲激光,使得脉冲的后部分直接烧蚀刚形成的等离子体羽,得到类似在气相介质中产生的 LIBS 光谱:特征谱线更窄,背景噪声更弱。但是和下述的液体表面尤其是液体喷流方式相比,结果还不是很理想。

### 4.2 静止的液体表面

在液体表面取样是很多研究者采取的一种方式,这种情况和固体样品类似,产生的等离子体形成在空气中,膨胀时受液体的压力作用很小,寿命得以大大延长。并且和液体内部相比,少了液体对等离子体辐射的吸收作用,谱线强度大大增强。

但是在这种方式下实验的重复性较低,因为激光脉冲作用于液面时会产生激波,为了尽量抑制这种激波效应,一般实验中会采用频率较低的激光脉冲。并且液体表面处的液体瞬间汽化会飞溅出来,污染到附近的光学元件,也影响到实验数据的准确性。解决方法是选取焦距较长的透镜,同时光纤探头可以放在侧面来收集光信号。此外这种方法仅适用于整个液体溶液是均匀的情况,并且液体表面较为稳定。

### 4.3 流动的液体表面

上述两种取样方式较为简单,而且有着可以快速直接分析的优势。但是为了提高检测的灵敏度,避免自吸收、重复率低等问题,可以尝试把静止的液体变为流动的水片。

流动的水片即液体喷流(jet),实验中液体通过一个蠕动泵循环流动,因此每次激光烧蚀液体样品处都是新鲜的。这种取样方式被越来越多的研究人员选用,因为其平均检测限比静止的液体表面高 4 倍<sup>[39]</sup>;且解决了液体表面波动无法确定聚焦点的问题;此外,没有液体溅射的影响,其数据采集率也更高。汪宏兰等<sup>[40]</sup>采用液体喷流的取样方式,对不同浓度的  $\text{AlCl}_3$  溶液进行了检测分析,得到 Al 元素的检测限为  $1.856 \times 10^{-5}$ ,较之前王传辉等<sup>[41]</sup>的检测灵敏度要高。这种取样方法虽然优点很多,但是这种方法需要大量的液体样品,并且需要提前制备,所以不适合一些具有污染或者辐射等危险的液体检测。

### 4.4 液体雾化

液体喷流的方式在检测限上有着极大的优势,但是需要的样品较多。当样品容量较小时,还有一种方法是将液体雾化成密集的小液滴,这样不仅可以降低信号的波动,还可以减小基体效应(除了待测元素以外的其他成分称为基体,由于散射和吸收情况不同,影响了原子发射谱线和元素含量之间的线性关系)的影响。Kumar等<sup>[42]</sup>用喷雾器将样品雾化得到 Mg 元素的检测限为  $1.7 \times 10^{-7}$ 。实验还表明采用能量较强、波长较短的

激光脉冲时,可以提高信号光谱的检测限<sup>[43]</sup>。

该方法的不足之处在于小液滴会起到透镜的作用,对光辐射进行聚焦,影响测量的准确性。

#### 4.5 其他取样方法

除了上述4种样品形式以外,还可以把液体转化为对应固体的形式进行测量,充分发挥LIBS分析固体样品的优势。Wal等<sup>[44]</sup>把待测溶液蒸发到以无定型石墨为材料的基片上,得到Mg的检测限为 $1 \times 10^{-8}$ 。Cáceres等<sup>[45]</sup>在第一届LIBS国际会议中提出把溶液结冰,得到Na和Al的检测限分别为 $2 \times 10^{-6}$ 和 $1 \times 10^{-6}$ 。Dockery等<sup>[46]</sup>用阳离子交换膜作为基质,测得Cr元素的检测限为 $5 \times 10^{-7}$ 。Díaz Pace等<sup>[47]</sup>在溶液中加入CaO使溶液变成固体,测得Cr的检测限为 $1.2 \times 10^{-6}$ 。Gondal等<sup>[48]</sup>使用滤纸为基质,检测了一家当地油漆厂排放的污水中的重金属含量。Chen等<sup>[49]</sup>用木片吸收待测溶液,测得Cr, Cu, Cd, Pb四种元素的检测限,最小的Cu达到 $2.9 \times 10^{-8}$ ,最大的Cd也达到 $5.9 \times 10^{-7}$ ,与液体表面法相比提高了2~3个数量级。石焕等<sup>[50]</sup>将溶液滴定到石墨基体上,然后对其物理烘干,测得不同氯化锌样品的浓度。Aguirre等<sup>[51]</sup>将含有Mn的溶液滴在高温铝板上,风干15 min后用LIBS测得Mn元素的检测限为 $6 \times 10^{-6}$ 。Xiu等<sup>[52]</sup>将作为溶剂的润滑油涂抹在铝靶上,测得Mg, Cu, Ag的检测限均达到亚 $10^{-6}$ 量级。

LIBS对液体中元素的检测限直接影响它应用的范围和深度,如何实现准确的定量分析一直是LIBS研究的重点。一般来说,在不改变样品形态的情况下,采用液体喷流的取样方式得到的检测限更高,信号也更稳定。而对于一些需要重点检测元素精度、无所谓实时在线快速等优点的情况下可以考虑把液相样品转化为固相样品,通过此种方法测得的检测限更高,比直接在液体表面击穿时要高2~3个数量级。

## 5 定标方法

LIBS光谱的定量分析是确定特征谱线强度与样品中该元素浓度之间的关系,量化分析中假设等离子体中元素的浓度等于样品中元素的浓度,目前LIBS光谱的定量分析方法主要有传统光谱分析使用的定标曲线法和LIBS特有的自由定标法。

### 5.1 定标曲线法

光谱定量分析的基本公式为: $I = AC^b + B$ ,其中 $I$ 为谱线强度, $C$ 为待测元素浓度, $b$ 为谱线的自吸收系数, $A$ 为实验参数,两边取对数可得: $\lg I = b \lg C + \lg A$ ,此方法是通过测量一系列标准样品的光谱强度,根据上式拟合出强度和浓度的关系曲线(定标曲线),在测得待测样品的光谱强度后,代入关系曲线即可算出其浓度值。由于LIBS受样品基体的影响比较大,单个谱线的波动性很大,所以利用强度比定标法来提高分析的准确度,例如内标法。除了需要一系列具有浓度梯度的标样,还需要选取某一元素作为内标,该元素在标样中具有固定含量,内标法通过比值的方式减小了实验参数的影响,校正了不确定因素对分析结果的影响<sup>[53]</sup>。

### 5.2 自由定标法

上述定标方法需要制备一系列的标样,只适合在实验室条件下使用,无法发挥LIBS实时在线检测的优势。Ciucci等<sup>[54]</sup>提出自由定标法,假定等离子体处于局部热力学平衡状态且忽略光谱的自吸收效应,直接利用谱线强度进行浓度计算。尽管自由定标法有利于LIBS的实际应用,但它对元素分析谱线的选择较为复杂,且与理论模型的差距使其准确度低于定标曲线法,但是随着数据处理能力的进步,也取得了不错的分析结果<sup>[55]</sup>。

## 6 液体LIBS应用及发展趋势

自从1984年Cremers等用激光脉冲直接对液体样品进行元素成分分析,在过去的30年里,通过各种技术发展使检测精度不断提高。这使液体LIBS展现出巨大的应用潜力,正逐步被广泛应用于生产和生活中。

首先是环境检测方面,这也是LIBS技术应用最早、最深入的领域。随着近几十年工业的发展,重金属污染日益严重,特别是对江河湖泊水质的破坏愈发严重,导致土壤和农作物的严重污染,这种污染产生的后果在短期内可能无法被察觉,积累到一定程度甚至会威胁到人类的身体健康。因此水污染的检测日益受到人们的重视,传统分析方法需要对污水预先取样,使得采样误差大,检测频次低,耗时较长,难以实现对水污染的实时监控,而LIBS具备远程快速在线分析等优点,众多研究者试图将LIBS技术应用于水体中重金属元素的检测。Arca



等<sup>[66]</sup>报道了LIBS对水中含量较小但是有害的Cr元素进行的定量分析,提出了实时在线监测饮用水污染的可行性方案。Rai等<sup>[67]</sup>利用LIBS对镀Cr的工业污水进行检测,得到Cr的原子数分数高达 $1.5 \times 10^{-3}$ ,并作出CrII的定标曲线,检测限为 $3 \times 10^{-5}$ 。2012年国内的Yao等<sup>[68]</sup>利用LIBS在线检测了鄱阳湖的水,由于附近一所垃圾焚烧发电厂工业废物的排放,检测到Cr的原子数分数为 $9.7 \times 10^{-5}$ ,远远高于目前中华人民共和国国家标准污水综合排放标准中规定总Cr的最高允许排放浓度( $1.5 \times 10^{-6}$ )。李敏等<sup>[69]</sup>利用LIBS定量检测出了某湖水中的铜离子含量,发现Cu元素含量偏高,可能会对湖中的鱼类及使用者造成影响,并建议对该湖的水质进行改善。王春龙等<sup>[60]</sup>建立了基于自适应核的LIBS支持向量机回归定量分析模型,对水体中重金属元素进行了分析测量,该研究为进一步实现水中痕量金属元素的快速定量分析提供了方法和参考数据。

此外液体LIBS还可以用于药物的在线监控,St-Onge等<sup>[61]</sup>对样品的三种取样方式分别进行了研究,包括装在透明密封瓶的样品、流动的样品和未封盖的样品,实验测得三者的相对偏差分别为:10%,0.5%,1.8%。生物体由各种元素组成,据统计,活的生物体内至少含有四十多种元素,生物体内的各种化学元素的含量与特定疾病有着密切的关系,许多病症都与缺乏特定元素相关。LIBS在生物医药方面的相关研究并不多,但是其具有重要的应用价值,吸引了越来越多研究者的兴趣<sup>[62]</sup>。Rai等<sup>[63]</sup>检测了成熟与未成熟的番石榴果皮提取物,它们分别代表血糖含量过高和过低,发现未成熟的果皮提取物中Mg元素的含量较高,因此提出了治疗糖尿病患者的一个可行性方案,即增加Mg元素的摄取。Shukla等<sup>[64]</sup>利用LIBS技术检测了药用植物菩提树叶的水溶物中Mg和Ca的含量,对糖尿病患者的治疗具有一定的意义。LIBS还可用来检测生物组织,Motto-Ros等<sup>[65]</sup>将激光打在老鼠肾脏的切片上,利用光谱的浓度分布绘制了老鼠肾脏的图片。此外,在检测生物医学样品时,比如对病菌的探测,存在一定的危险性,而采用LIBS技术可以不直接接触样品,保障了实验人员的安全。

在日常生活方面,LIBS技术也得到了广泛的应用。Caceres等<sup>[66]</sup>利用LIBS结合神经网络(NN)模型检测了四个国家的食用橄榄油,提供了解决橄榄油掺杂问题的方案。Elnasharty等<sup>[67]</sup>通过分析润滑油中氰化物(CN)和碳(C<sub>2</sub>)分子的LIBS光谱来判断润滑油的损耗情况,实验表明这种实时快速的分析方法可以方便人们及时更换损耗过度的润滑油,避免引擎故障。Kaegi等<sup>[68]</sup>把LIBS和其他一些微观检测方法相结合,快速而精确地检测出了饮用水中纳米悬浮颗粒的浓度、分布及化学组成。Bidin等<sup>[69]</sup>用LIBS技术检测了市面上常见的美白霜中的重金属含量,测得Pb的原子数分数为 $(2 \sim 5) \times 10^{-6}$ ,与传统元素检测技术得到的结果相符。徐媛等<sup>[70]</sup>采用LIBS技术准确快速地检测了牛奶样品中的Na元素含量,表现出该技术在监测食品中的有害元素方面具有较好的应用潜力。

LIBS技术同样还被应用到工业领域,在工业生产中很重要的一个环节就是监测工作材料的化学组成以保证产品的质量。例如液体LIBS另一个热门的应用是冶金样品的成分分析<sup>[71]</sup>。冶金过程中冶金材料成分的监视和控制是保证生产质量和调整工艺的关键。检测人员在分析冶金材料<sup>[73]</sup>的时候,一般是待取样材料凝结为固体后,再对固体样品进行分析来判定熔炼过程是否符合标准,这种方法的不足之处在于:由于时间的滞后,分析结果已不能完全代表熔体之前的成分,同时也增加了熔炼成本,所以熔态金属的在线分析研究极为重要。而LIBS技术直接快速多元素分析的特点使其成为重点研究目标。Aragon等<sup>[73]</sup>成功利用LIBS检测高温熔炉中熔融钢铁的碳含量,检测限为 $2.5 \times 10^{-4}$ ,证实了RUNGE的预言,利用LIBS可以直接进行熔融金属的在线检测。Rai等<sup>[74]</sup>用LIBS做探针,将Fe作为参考元素,测得了熔融铝合金中微量元素(Cr, Mg, Zn, Cu, Si等)的定标曲线。近年Sun等<sup>[75]</sup>在研究熔融钢铁的LIBS光谱时发现增加样品的温度(1200℃以上)可以提高特征谱线的强度和对应元素的检测限,并且通过一个中值滤波器可以有效地剔除畸点,实时监测出组分浓度的变化。潘从元等<sup>[76]</sup>设计并搭建了真空环境高温熔融金属LIBS光谱测量的实验系统,该系统工作状况良好,可实现Fe, Al等金属加热或熔融,并获得相应环境下的LIBS光谱。此外工业生产过程中常用到油漆,其中油性漆所用的颜料一般含有Pb元素,因此油漆中Pb的含量是否超标直接决定产品是否合格。陆林轩等<sup>[77]</sup>将激光脉冲聚焦在油漆样品表面,通过分析其LIBS光谱得到了多种市售油漆中重金属元素Pb, Cu, Cr, Mn的含量,表明该技术作为一种新兴的分析检测技术具有广阔的应用前景。

虽然LIBS技术具有上述许多优点,也取得了相应的研究成果,但依然存在一些不足。比如在某些环境中,无法改变实验参数来最优化检测效果。再者由于LIBS分析过程中只烧蚀微量样品,一方面具有近似无

损检测的优点,可是另一方面使得该方法无法用来分析大量不均匀材料的成分组成。当然这些都属于 LIBS 应用广度的问题,可以通过结合其他一些元素检测的方法来实现分析目的。在 LIBS 技术的应用过程中普遍存在的不足主要表现在: 1) 检测灵敏度及精度还有待提高; 2) 样品的基体效应。其中 LIBS 技术在分析液体样品时存在的液体飞溅、表面波动、自吸收效应导致的检测灵敏度不高的问题,可以通过蒸发液体或采用基质吸收等将液体样品转变为固体样品的方法来解决。检测精度差是目前公认的 LIBS 技术最主要的一个缺陷, LIBS 光谱的相对标准偏差(RSD)一般为 5%~10%,主要通过降低实验参数的影响来提高该检测的精度。当然如果能够显著提高 LIBS 光谱的检测精度和灵敏度,那么它无疑会成为最具价值的元素分析方法。至于样品中除了分析元素以外的元素会对分析结果造成的基体效应,除了文中取样方法中提到的将液体样品雾化可以降低该效应的影响外,还可以通过平衡关系将信号强度进行归一化计算<sup>[78]</sup>。

未来, LIBS 不仅可以跨学科解决化学、生物、医学等不同领域的问题,还可以和其他光谱技术相结合,互相补充。譬如 LIBS 技术的主要研究对象是一些金属原子或离子,而 LRS(激光拉曼光谱技术)则探测一些具有拉曼活性的物质(非金属),两者相结合可以运用同一光谱系统进行有机成分和元素组分的检测。目前 LIBS 技术也开始从实验室研究向集成化、商品化发展。

## 7 结束语

LIBS 作为一种崭新的元素检测技术,自从第一台激光器问世以来,就受到人们的极大关注,它被美国著名光谱学家 Winefordner 称为“a future super star”。但是目前该技术用于对液体样品的分析仍然较少,同时在定量分析方面与传统技术相比还有一定的差距。另一方面,因其具有直接在线检测液体样品的独特优势,所以液体 LIBS 具有极大的发展潜力。从应用的角度,提高液体样品分析的灵敏度是关键,虽然双脉冲技术可以大大提高液体样品的检测限,但是该系统成本较高,所以选择合适的样品形态至关重要。目前由于技术的发展,液体 LIBS 的检测限已接近固体 LIBS 检测的水平,进一步拓宽了 LIBS 技术的应用领域。未来, LIBS 技术在环境检测、污水处理、生物医药、工业应用等诸多方面都将具有极大的潜力和优势,其全面推广还有待于研究者的继续努力。

致谢: 感谢法国里昂第一大学俞进教授对本文的有益指导。

## 参考文献

- 1 Baudalet M, Smith B W. The first years of laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *J Anal At Spectrom*, 2013, 28(5): 624-629.
- 2 Brech F, Cross L. Optical microemission stimulated by a ruby maser[J]. *Appl Spectrosc*, 1962, 16(2): 59.
- 3 Debras Guédon J, Liodec N. On the extension of the possibility for spectral analysis in the domain of localized analysis using a laser[J]. *Bull Soc Fr Ceram*, 1963, 61-68: 3336-3339.
- 4 Radziemski L J, Loree T R, Cremers D A, *et al.* Time-resolved laser-induced breakdown spectrometry of aerosols[J]. *Analytical Chemistry*, 1983, 55(8): 1246-1252.
- 5 Cremers D A, Radziemski L J. Direct detection of beryllium on filters using the laser spark[J]. *Appl Spectrosc*, 1985, 39(1): 57-63.
- 6 Okano A, Matsuura A Y, Hattori K, *et al.* A model of laser ablation in nonmetallic inorganic solids[J]. *J Appl Phy*, 1993, 73(7): 3158-3162.
- 7 Knopp R, Scherbaum F J, Kim J I. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as an analytical tool for the detection of metal ions in aqueous solutions[J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1996, 355(1): 16-20.
- 8 Yu J, Zheng R. Laser-induced plasma and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in China: The challenge and the opportunity[J]. *Frontiers of Physics*, 2012, 7(6): 647-648.
- 9 Unnikrishnan V K, Nayak R, Aithal K, *et al.* Analysis of trace elements in complex matrices (soil) by Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS)[J]. *Analytical Methods*, 2013, 5(5): 1294-1300.
- 10 Dong F Z, Chen X L, Wang Q, *et al.* Recent progress on the application of LIBS for metallurgical online analysis in China[J]. *Frontiers of Physics*, 2012, 7(6): 679-689.
- 11 Hassan H E, Abdel Rahman A A, El-Sherbini E A, *et al.* Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) - An Assessment of Treated Industrial Wastewater Using Water Hyacinth Roots[J]. *Journal of Applied Sciences Research*,



- 2013, 9(2): 1074–1082.
- 12 Arita Y, Ploschner M, Antkowiak M, *et al.*. Laser-induced breakdown of an optically trapped gold nanoparticle for single cell transfection[J]. *Opt Lett*, 2013, 38(17): 3402–3405.
- 13 Barefield Li J E, Clegg S M, Lopez L N, *et al.*. Application of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) instrumentation for international safeguards[R]. Los Alamos National Laboratory (LANL), 2010, No. LA-UR-10-03714; LA-UR-10-3714.
- 14 McCanta M C, Dobosh P A, Dyar M D, *et al.*. Testing the veracity of LIBS analyses on Mars using the LIBSSIM program [J]. *Planetary and Space Science*, 2013, 81(Complete): 48–54.
- 15 Gao Xun, Shao Yan, Du Chuang, *et al.*. Pre-ablation laser parameters effect on the spectral enhancement of double pulsed laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(8): 0815003.  
高 勋, 邵 妍, 杜 闯, 等. 预烧蚀激光参数对双脉冲激光诱导击穿光谱增强的影响[J]. *中国激光*, 2013, 40(8): 0815003.
- 16 Zhang Qiao, Hu Zhenhua, Ding Lei, *et al.*. Study on the liquid jet dual pulse laser-induced Ca plasma emission spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(2): 0215002.  
张 巧, 胡振华, 丁 蕾, 等. 液体射流双脉冲激光诱导 Ca 等离子体发射光谱研究[J]. *中国激光*, 2013, 40(2): 0215002.
- 17 Khumaeni A, Kurihara K, Lie Z S, *et al.*. Analysis of sodium aerosol using transversely excited atmospheric CO<sub>2</sub> laser-induced gas plasma spectroscopy[J]. *Current Applied Physics*, 2014, 14(3): 451–454.
- 18 Multari R A, Cremers D A, Dupre J A M, *et al.*. Detection of biological contaminants on foods and food surfaces using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(36): 8687–8694.
- 19 Awan M A, Ahmed S H, Aslam M R, *et al.*. Determination of heavy metals in ambient air particulate matter using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2013, 38(7): 1655–1661.
- 20 Cremers D A, Radziemski L J, Loree T R. Spectrochemical analysis of liquids using the laser spark[J]. *Appl Spectrosc*, 1984, 38(5): 721–729.
- 21 Winefordner J D, Gornushkin I B, Correll T, *et al.*. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2004, 19(9): 1061–1083.
- 22 Capitelli M, Casavola A, Colonna G, *et al.*. Laser-induced plasma expansion: theoretical and experimental aspects[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(3): 271–289.
- 23 Cremers D A, Radziemski L J. History and fundamentals of LIBS[J]. Cambridge University Press, Cambridge, 2006. 1–39.
- 24 Bell C E, Landt J A. Laser-induced high-pressure shock waves in water[J]. *Appl Phy Lett*, 1967, 10(2): 46–48.
- 25 Xiu J, Bai X, Negre E, *et al.*. Indirect laser-induced breakdown of transparent thin gel layer for sensitive trace element detection[J]. *Appl Phy Lett*, 2013, 102(24): 244101.
- 26 Xu Yuan, Yao Mingyin, Liu Muhua, *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of chromium in water solution[J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 31(12): 1230002.  
徐 媛, 姚明印, 刘木华, 等. 水溶液中铬元素的激光诱导击穿光谱研究[J]. *光学学报*, 2012, 31(12): 1230002.
- 27 Hammer D X, Jansen E D, Frenz M, *et al.*. Shielding properties of laser-induced breakdown in water for pulse durations from 5 ns to 125 fs[J]. *Appl Opt*, 1997, 36(22): 5630–5640.
- 28 Li Ying, Wang Zhennan, Wu Jianglai, *et al.*. Effects of laser wavelength on detection of metal elements in water solution by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(3): 352–358.  
李 颖, 王振南, 吴江来, 等. 激光波长对水中金属元素激光诱导击穿光谱探测的影响[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(3): 352–358.
- 29 Rifai K, Laville S, Vidal F, *et al.*. Quantitative analysis of metallic traces in water-based liquids by UV-IR double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(2): 276–283.
- 30 Radziemski L, Cremers D A, Benelli K, *et al.*. Use of the vacuum ultraviolet spectral region for laser-induced breakdown spectroscopy-based Martian geology and exploration[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(2): 237–248.
- 31 Feng Y, Yang J, Fan J, *et al.*. Investigation of laser-induced breakdown spectroscopy of a liquid jet[J]. *Appl Opt*, 2010, 49(13): C70–C74.

- 32 Cahoon E M, Almirall J R. Quantitative analysis of liquids from aerosols and microdrops using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(5): 2239–2244.
- 33 Feng Weilei, Wang Fujuan, Zeng Wanqi, *et al.*. CCD spectrum measurement system of laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(1): 013002.  
冯为蕾, 王福娟, 曾万祺, 等. 应用于 LIBS 的 CCD 光谱测量系统[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(1): 013002.
- 34 Pandhija S, Rai N K, Pathak A K, *et al.*. Calibration curve with improved limit of detection for cadmium in soil: an approach to minimize the matrix effect in laser induced breakdown spectroscopic analysis[J]. *Spectroscopy Letters*, 2013 (just-accepted).
- 35 De Giacomo A, Dell'Aglio M, Colao F, *et al.*. Double pulse laser produced plasma on metallic target in seawater: basic aspects and analytical approach[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2004, 59(9): 1431–1438.
- 36 Pearman W, Scaffidi J, Angel S M. Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy in bulk aqueous solution with an orthogonal beam geometry[J]. *Appl Opt*, 2003, 42(30): 6085–6093.
- 37 Beddows D C S, Samek O, Liška M, *et al.*. Single-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of samples submerged in water using a single-fibre light delivery system[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(9): 1461–1471.
- 38 Sakka T, Masai S, Fukami K, *et al.*. Spectral profile of atomic emission lines and effects of pulse duration on laser ablation in liquid[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(10): 981–985.
- 39 Yaroshchik P, Morrison R J S, Body D, *et al.*. Quantitative determination of wear metals in engine oils using laser-induced breakdown spectroscopy: a comparison between liquid jets and static liquids[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(7): 986–992.
- 40 Wang Honglan, Xu Li, Wang Li, *et al.*. Quantitative determination of Cr in liquid jets by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *University Education*, 2013, (5): 113–114.  
汪宏兰, 徐丽, 王莉, 等. 以液体喷流方式利用 LIBS 定量分析水溶液中的 Al 元素[J]. *大学教育*, 2013, (5): 113–114.
- 41 Wang Chuanhui, Dai Lin, Zhang Xianyi, *et al.*. Investigation on laser-induced breakdown spectroscopy of  $\text{AlCl}_3$  water solution[J]. *Chinese J Lasers*, 2006, 33(9): 1190–1194.  
王传辉, 戴琳, 张先焱, 等.  $\text{AlCl}_3$  水溶液的激光诱导击穿光谱研究[J]. *中国激光*, 2006, 33(9): 1190–1194.
- 42 Kumar A, Yueh F Y, Miller T, *et al.*. Detection of trace elements in liquids by laser-induced breakdown spectroscopy with a Meinhard nebulizer[J]. *Appl Opt*, 2003, 42(30): 6040–6046.
- 43 Huang J S, Ke C B, Huang L S, *et al.*. The correlation between ion production and emission intensity in the laser-induced breakdown spectroscopy of liquid droplets[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(1): 35–48.
- 44 Wal R L V, Ticich T M, West J R, *et al.*. Trace metal detection by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl Spectrosc*, 1999, 53(10): 1226–1236.
- 45 Cáceres J O, Tornero López J, Telle H H, *et al.*. Quantitative analysis of trace metal ions in ice using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(6): 831–838.
- 46 Dockery C R, Pender J E, Goode S R. Speciation of chromium via laser-induced breakdown spectroscopy of ion exchange polymer membranes[J]. *Appl Spectrosc*, 2005, 59(2): 252–257.
- 47 Díaz Pace D M, D'Angelo C A, Bertuccelli D, *et al.*. Analysis of heavy metals in liquids using laser induced breakdown spectroscopy by liquid-to-solid matrix conversion[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(8): 929–933.
- 48 Gondal M A, Hussain T. Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Talanta*, 2007, 71(1): 73–80.
- 49 Chen Z, Li H, 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.
- 50 Shi Huan, Zhao Nanjing, Wang Chunlong, *et al.*. Measurement of trace heavy metal zinc in water by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(1): 013003.  
石焕, 赵南京, 王春龙, 等. 应用激光诱导击穿光谱测量水体中痕量重金属锌[J]. *激光与光电子学进展*, 2012, 49(1): 013003.
- 51 Aguirre M A, Legnaioli S, Almodóvar F, *et al.*. Elemental analysis by surface-enhanced Laser-Induced Breakdown

- Spectroscopy combined with liquid-liquid microextraction[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 79 (Complete): 88-93.
- 52 Xiu J, Motto-Ros V, Panczer G, *et al.*. Feasibility of wear metal analysis in oils with parts per million and sub-parts per million sensitivities using laser-induced breakdown spectroscopy of thin oil layer on metallic target[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 91: 24-30.
- 53 Choi D, Gong Y, Nam S H, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) analysis of calcium ions dissolved in water using filter paper substrates: an ideal internal standard for precision improvement[J]. *Appl Spectrosc*, 2014, 68 (2): 198-212.
- 54 Ciucci A, Corsi M, Palleschi V, *et al.*. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy[J]. *Appl Spectrosc*, 1999, 53(8): 960-964.
- 55 Kumar R, Rai A K, Alamelu D, *et al.*. Monitoring of toxic elements present in sludge of industrial waste using CF-LIBS [J]. *Environmental monitoring and assessment*, 2013, 185(1): 171-180.
- 56 Arca G, Ciucci A, Palleschi V, *et al.*. Trace element analysis in water by the laser-induced breakdown spectroscopy technique[J]. *Appl Spectrosc*, 1997, 51(8): 1102-1105.
- 57 Rai N K, Rai A K. LIBS—an efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 150(3): 835-838.
- 58 Yao M, Lin J, Liu M, *et al.*. Detection of chromium in wastewater from refuse incineration power plant near Poyang Lake by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl Opt*, 2012, 51(10): 1552-1557.
- 59 Li Min, Zhu Xinyong, Xu Yuan, *et al.*. Quantitative determination of Cu in lake water by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(1): 013001.  
李敏, 朱心勇, 徐媛, 等. 应用LIBS技术定量检测湖水样品中的铜[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(1): 013001.
- 60 Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.*. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy of heavy metals in water based on support-vector-machine regression[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(3): 0330002.  
王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 基于支持向量机回归的水体重金属激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. *光学学报*, 2013, 33 (3): 0330002.
- 61 St-Onge L, Kwong E, Sabsabi M, *et al.*. Rapid analysis of liquid formulations containing sodium chloride using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2004, 36(2): 277-284.
- 62 Rehse S J, Salimnia H, Miziolek A W. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): an overview of recent progress and future potential for biomedical applications[J]. *Journal of Medical Engineering & Technology*, 2012, 36(2): 77-89.
- 63 Rai P K, Rai N K, Rai A K, *et al.*. Role of LIBS in elemental analysis of psidium guajava responsible for glycemic potential[J]. *Instrumentation Science and Technology*, 2007, 35(5): 507-522.
- 64 Shukla S, Rai P K, Chatterji S, *et al.*. LIBS based screening of glycemic elements of *Ficus religiosa*[J]. *Food Biophysics*, 2012, 7(1): 43-49.
- 65 Motto-Ros V, Sancey L, Ma Q L, *et al.*. Mapping of native inorganic elements and injected nanoparticles in a biological organ with laser-induced plasma[J]. *Appl Phy Lett*, 2012, 101(22): 223702.
- 66 Caceres J O, Moncayo S, Rosales J D, *et al.*. Application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and neural networks to olive oils analysis[J]. *Appl Spectrosc*, 2013, 67(9): 1064-1072.
- 67 Elnasharty I Y, Kassem A K, Sabsabi M, *et al.*. Diagnosis of lubricating oil by evaluating cyanide and carbon molecular emission lines in laser induced breakdown spectra[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011, 66(8): 588-593.
- 68 Kaegi R, Wagner T, Hetzer B, *et al.*. Size, number and chemical composition of nanosized particles in drinking water determined by analytical microscopy and LIBD[J]. *Water Research*, 2008, 42(10): 2778-2786.
- 69 Bidin N B. Detection of Pb in whitening creams via laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Advances in Physics*, 2013, 3(1): 170-175.
- 70 Xu Yuan, Yao Mingyin, Liu Muhua, *et al.*. Determination of Na in milk samples by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Optoelectronics·Laser*, 2013, 24(5): 1032-1036.  
徐媛, 姚明印, 刘木华. 激光诱导击穿光谱检测牛奶中的Na元素[J]. *光电子·激光*, 2013, 24(5): 1032-1036.
- 71 Dong F Z, Chen X L, Wang Q, *et al.*. Recent progress on the application of LIBS for metallurgical online analysis in China[J]. *Frontiers of Physics*, 2012, 7(6): 679-689.



- 72 Dong Meirong, Lu Jidong, Li Jun, *et al.*. Properties of laser-induced breakdown spectroscopy between liquid steel and solid steel[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(1): 0130002.  
董美蓉, 陆继东, 李 军, 等. 液相和固相钢铁的激光诱导击穿光谱特性[J]. *光学学报*, 2011, 31(1): 0130002.
- 73 Aragon C, Aguilera J A, Campos J. Determination of carbon content in molten steel using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl Spectrosc*, 1993, 47(5): 606-608.
- 74 Rai A K, Yueh F Y, Singh J P. Laser-induced breakdown spectroscopy of molten aluminum alloy[J]. *Appl Opt*, 2003, 42(12): 2078-2084.
- 75 Sun L X, Xin Y, Cong Z B, *et al.*. Online compositional analysis of molten steel by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Advanced Materials Research*, 2013, 694-697: 1260-1266.
- 76 Pan Congyuan, Du Xuwei, An Ning, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy system for elements analysis in high-temperature and vacuum environment[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 33(12): 3388-3391.  
潘从元, 杜学维, 安 宁, 等. 真空环境熔融金属成分检测的激光诱导击穿光谱系统[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 33(12): 3388-3391.
- 77 Lu Linxuan, Wang Zixin, Zhou Jianying, *et al.*. Rapid analysis of heavy metals in paints with laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *High Power Laser and Particle Beams*, 2008, 20(11): 1793-1797.  
陆林轩, 王自鑫, 周建英, 等. 用激光诱导击穿光谱快速分析油漆中的重金属含量[J]. *强激光与粒子束*, 2008, 20(11): 1793-1797.
- 78 Chaleard C, Mauchien P, Andre N, *et al.*. Correction of matrix effects in quantitative elemental analysis with laser ablation optical emission spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1997, 12(2): 183-188.