

基于 SiPLS 模型的稻壳中重金属铬 LIBS 检测

王彩虹^{1,2} 黄林^{2,3} 刘木华^{1,2} 陈添兵^{1,2} 杨晖^{1,2} 姚明印^{1,2}

¹江西农业大学工学院, 江西 南昌 330045

²江西省高校生物光电及应用重点实验室, 江西 南昌 330045

³江西农业大学生物科学与工程学院, 江西 南昌 330045

摘要 为了探索利用激光诱导击穿光谱(LIBS)对水田污染区稻壳中铬(Cr)元素含量进行绿色、快速检测的可行性,采用 LIBS 结合联合区间偏最小二乘法(SiPLS),对产自江西省某湖周边 24 个水田污染区稻壳样品中的 Cr 元素进行了定量分析。利用原子吸收光谱法(AAS)测得样品中 Cr 元素的真实浓度为 32.51~510.33 $\mu\text{g/g}$,利用 LIBS 光谱获得的 Cr 元素三个特征谱线 Cr I 425.43 nm、Cr I 427.48 nm 和 Cr I 428.97 nm 清晰明显。对稻壳样品在 422~446 nm 波段的 LIBS 光谱数据进行九点平滑处理后,在采用 SiPLS 获得的最佳模型基础上,得出模型交叉验证均方根误差与预测均方根误差分别为 26.1 $\mu\text{g/g}$ 和 22.6 $\mu\text{g/g}$,训练集相关系数与预测集相关系数分别为 0.9714 和 0.9840。对预测集样品进行相对误差及 *T* 检验分析,结果显示稻壳中 Cr 元素浓度的预测值与 AAS 法测量的真实值之间的平均相对误差为 6.17%,且无显著性差异,表明模型具有较好的预测精度,可为自然条件下生长的农产品重金属安全绿色分析提供参考依据。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 铬; 稻壳; 联合区间偏最小二乘法

中图分类号 TN249 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP53.113001

Determination of Heavy Metal Chromium in Rice Husk by LIBS Coupled with SiPLS

Wang Caihong^{1,2} Huang Lin^{2,3} Liu Muhua^{1,2} Chen Tianbing^{1,2}

Yang Hui^{1,2} Yao Mingyin^{1,2}

¹ College of Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045, China

² Key Laboratory of Optics-Electrics Application of Biomaterials of Jiangxi Province Higher Education, Nanchang, Jiangxi 330045, China

³ College of Bioscience and Bioengineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045, China

Abstract To explore the feasibility of rapid and green determination of chromium (Cr) in rice husk from polluted paddy fields by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), synergy interval partial least squares (SiPLS) combined with LIBS was employed for a quantitative analysis of Cr in 24 rice husk samples from different polluted paddy fields around a certain lake in Jiangxi Province. The real concentration in samples was determined by atomic absorption spectroscopy (AAS), and it ranged from 32.51 $\mu\text{g/g}$ to 510.33 $\mu\text{g/g}$. The LIBS profiles of rice husk samples in the range of 422-446 nm were collected and three characteristic spectral lines, Cr I 425.43 nm, Cr I 427.48 nm, and Cr I 428.97 nm, were clear. The spectra from 422 nm to 446 nm were processed by the nine-point smoothing method, and then an optimal model was established with the SiPLS method. The results show that the

收稿日期: 2016-06-14; **收到修改稿日期:** 2016-07-10; **网络出版日期:** 2016-10-26

基金项目: 国家自然科学基金(31560482,31460419)、江西省自然科学基金重大科技项目(20143ACB21013)、2014 年江西省远航工程计划(20140142)、江西省水稻产业技术体系专家项目(JXARS-02)

作者简介: 王彩虹(1991—),女,硕士研究生,主要从事农产品及其环境质量安全光学绿色检测方面的研究。

E-mail: 13657008057@163.com

导师简介: 姚明印(1980—),女,博士,副教授,主要从事农产品/食品及其源头质量安全光学绿色检测方面的研究。

E-mail: mingyin800@126.com(通信联系人)

root mean square error of cross validation and the root mean square error of prediction set were 26.1 $\mu\text{g/g}$ and 22.6 $\mu\text{g/g}$, respectively, and the correlation coefficients for the training set and the prediction set were 0.9714 and 0.9840, respectively. The relative error was calculated and the T -test was carried out. The results indicate that the average relative error was 6.17% between predicted values from the SiPLS algorithm and real values from AAS, and there is no significant difference. The proposed model has high prediction accuracy, and provides reference for the rapid green determination of heavy metals in natural agricultural products.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; chromium; rice husk; synergy interval partial least squares

OCIS codes 300.2530; 300.6170; 300.6350; 300.6520

1 引言

我国是世界上最大的水稻种植国家。稻壳约占稻谷总质量的 20%，资源十分丰富。稻壳用途广泛，可制作保健鸭饲料，经过膨化处理后可做成膨化产品，还可用作发酵、化工和食用菌生产的原料。近年来我国农业环境恶化，农产品受重金属污染现象十分严重，据不完全统计，我国耕地受镉、砷、铅、铬、汞等重金属污染的面积近 $2 \times 10^7 \text{ hm}^2$ ，约占总耕地面积的 1/5。

研究表明，水稻对灌溉水中铬(Cr)的吸收率比对土壤中铬的吸收率高^[1]，并且稻壳中的 Cr 元素含量大于糙米。Sugashini 等^[2]利用中心组合设计优化法对碳化稻壳吸附 Cr 元素性能进行了最优化研究，结果表明碳化稻壳对 Cr 元素的吸附能力强。可见，稻壳易吸附重金属元素 Cr，当水稻吸收被 Cr 元素污染的水溶液后，Cr 元素易在稻壳中富集。在目前稻壳生产率高、利用率大、应用范围广的资源化再利用社会背景下，加强对稻壳中重金属元素尤其是 Cr 元素的检测尤为重要。

目前，检测农产品中重金属元素的常规方法主要有电化学分析法、石墨炉原子吸收法、电感耦合等离子体质谱法、火焰原子吸收法和中子活化化学分析法等^[3]，虽然这些方法有较高的检测精度，但是存在样品预处理过程复杂、需要消耗化学试剂消解样品、对操作人员要求高等难以克服的现实问题，且样品处理过程中会带来次生化学污染物。因此，从人类社会可持续发展的长远目标分析，寻求合适的农产品重金属快速、绿色检测方法非常必要。

激光诱导击穿光谱(LIBS)是近年来新兴的一种物质成分绿色快速检测方法^[4-5]，其原理是激光烧蚀样品产生等离子体，捕捉发光等离子体并将其转变为光谱信号，从而对样品成分进行定性/定量分析。由于 LIBS 具有快速、便携、多元素同时分析等优点，目前越来越多地应用于农产品^[6]、铀材料^[7]、水溶液^[8-9]、合金^[10-11]、土壤^[12-13]等领域的检测研究中，并发挥了巨大的优势。在农产品质量安全 LIBS 分析领域，国内外学者进行了许多有价值的研究^[14-20]，但大部分工作集中在矿质元素成分分析上，并且选择标准物质样品的研究居多，缺乏农产品重金属元素 LIBS 分析方面的系统研究。究其原因，一方面农产品本身具有复杂的基体，其产地、种植环境、流通过程等诸多环节都有可能使农产品的性状发生改变，因而难以获取有代表性的特定农产品标准物质样品；另一方面重金属在农产品中的含量极低，各个国家均详细规定了农产品中重金属元素的常规测定方法和标准，但受到目前 LIBS 检出限的约束，难以直接探测出农产品中低浓度的重金属元素信息。

为了证明 LIBS 分析农产品中重金属元素含量的可行性，本课题组前期对水果等农产品残留的目标重金属进行了实验室化学污染处理^[21]，但缺乏直接分析原始样品的系统研究。此外，农产品中元素之间的相互影响、LIBS 背景和噪声信号的干扰、系统稳定性等因素制约了目标元素浓度与其元素特征谱线强度之间的直接定量分析能力，而多变量分析方法可以改善以上因素的制约。基于此，本文以对重金属元素 Cr 吸收能力强的稻壳样品为研究对象，结合多变量线性回归模型，探讨 LIBS 对稻壳中 Cr 元素的检测能力。

2 材料与方 法

2.1 实验装置

实验装置主要由 Nd:YAG 脉冲激光器(Vlite-200 型,北京镭宝光电技术有限公司,中国)、数字脉冲延时发生器(DG645 型,Stanford Research Systems 公司,美国)、八通道光纤光谱仪(爱万提斯技术有限公司,

荷兰, 波长范围为 200~1050 nm, 分辨率为 0.06~0.13 nm)、二维自动旋转平台(SC300 型, 北京卓立汉光仪器有限公司, 中国)、反射镜、聚焦透镜、光纤和计算机组成。LIBS 实验系统示意图如图 1 所示。工作时, 将样品置于旋转平台上作匀速转动, 激光光束经过 45° 反射镜后穿过穿孔反射镜到达焦距为 100 mm 的聚焦透镜, 垂直聚焦在样品表面, 产生等离子体, 等离子体经穿孔反射镜反射到焦距为 100 mm 的水平聚焦透镜上, 光纤探头对等离子体信号进行采集, 最后将光谱存储到计算机中以备分析。

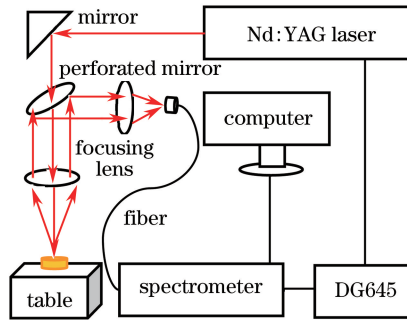


图 1 LIBS 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic of the LIBS experimental setup

2.2 实验样品

选用的成熟期水稻稻壳样品采集于江西省某湖周边的 24 个水田污染区。稻壳在谷壳分离后自然风干, 再利用粉碎机粉碎后过 50 目筛(孔径约为 0.282 mm), 然后采用压片机压制成直径为 30 mm、厚度为 3 mm 的饼状样品以备 LIBS 分析, 样品压片前后对比如图 2 所示。对样品进行湿法消解, 运用原子吸收光谱(AAS)法对 24 个水稻产区稻壳样品中的 Cr 元素进行真实浓度(以下浓度均为质量比)测试, 结果如表 1 所示。可以看出, 所有稻壳样品中 Cr 元素浓度较高, 其范围为 32.51~510.33 $\mu\text{g/g}$, 平均浓度达到 200.45 $\mu\text{g/g}$ 。值得说明的是, 国家标准只对可食用的稻米进行了 Cr 元素限量值规定, 对于稻壳则未见限量标准规定, 但稻壳中高浓度 Cr 元素残留会对稻壳资源的再利用带来潜在危险。



图 2 原始稻壳样品与压片稻壳样品

Fig. 2 Original rice husk and pressed rice husk

表 1 稻壳样品中 Cr 元素的真实浓度

Table 1 Actual Cr concentration in rice husk samples

Sample No.	Concentration / ($\mu\text{g/g}$)	Sample No.	Concentration / ($\mu\text{g/g}$)	Sample No.	Concentration / ($\mu\text{g/g}$)
1	150.84	9	32.51	17	118.10
2	121.80	10	227.23	18	176.70
3	205.53	11	255.96	19	91.07
4	510.33	12	181.48	20	282.24
5	337.22	13	223.27	21	179.59
6	111.66	14	229.20	22	150.80
7	309.16	15	240.25	23	147.81
8	138.52	16	262.91	24	126.63

2.3 光谱采集

使用 LIBS 装置采集光谱时,将样品放在匀速旋转的平台上,以避免激光照射在样品同一点上引起样品烧蚀从而影响光谱的稳定性。激光器工作波长为 1064 nm,脉冲宽度为 6~8 ns,重复频率为 2 Hz。实验采用双光束,两路激光能量分别为 175 mJ 和 235 mJ,两路光束之间的延迟时间为 60 ns,光谱采集的延迟时间为 1.58 μ s,积分时间为 2 ms。每个样品进行 3 次重复实验,每次重复实验可获取 50 幅光谱,每幅光谱均为激光累计照射样品 2 次的平均结果。图 3 为 11 号稻壳样品在 422~446 nm 波段的 LIBS 图谱,其余样品也有类似的特征谱线规律。根据美国国家标准与技术研究院(NIST)数据库可知,Cr 元素在 420~450 nm 波段的特征谱线为 Cr I 425.43 nm、Cr I 427.48 nm 和 Cr I 428.97 nm,均可被 LIBS 系统采集到。此外,从图 3 还可以看出,稻壳中含有丰富的矿质元素 Ca 和 Fe。

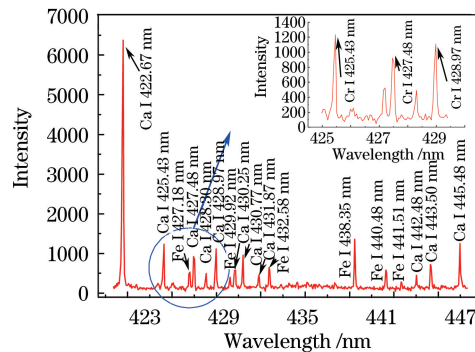


图 3 11 号稻壳样品在 422~446 nm 波段的 LIBS 图谱

Fig. 3 LIBS profile from rice husk sample No. 11 in the waveband of 422-446 nm

3 数据处理与分析

3.1 光谱预处理

稻壳样品成分复杂,且激光等离子体易受激光能量、样品表面特性、基体效应等因素的影响,导致光谱的背景噪声较大,因此需要对光谱数据进行预处理,以提高光谱质量。在全光谱范围内,以交叉验证均方根误差(RMSECV)、预测集均方根误差(RMSEP)、训练集相关系数 R_p 和预测集相关系数 R_p 作为评价指标,分析均值中心化、多元散射校正和九点平滑等方法对光谱数据的影响。均值中心化去除每次仪器采集数据的平均能量噪声,消除不同变量间量纲差异、自身变异以及数值大小带来的影响。多元散射校正可处理散射信息的光谱数据,有利于校正接近线性的干扰信息,但不同预处理波段经多元散射校正后会得到不同的校正结果,从而对定标结果产生影响。九点平滑处理可以消除实验数据中随机噪声引起的误差,使光谱噪声明显减小,谱线更光滑,但基本形状不变,说明其在去除了部分噪声的同时保留了主要光谱信息。

根据分析结果,最终选用九点平滑处理作为该实验光谱预处理的最优方法,如图 4 所示。其中, RMSECV 主要用于评价建模方法的可行性和所建模型的预测能力, RMSEP 主要用于评价模型对外部样本

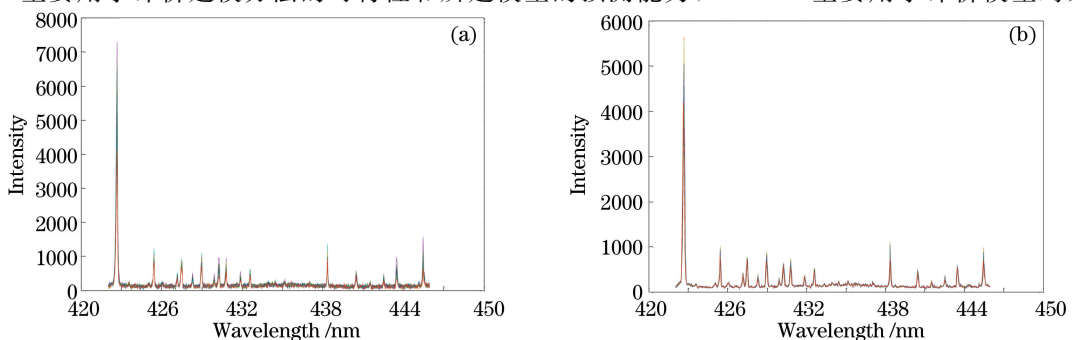


图 4 光谱平滑处理前后的对比。(a)平滑处理前;(b)平滑处理后

Fig. 4 Comparison of LIBS profiles before and after smoothing processing. (a) Before smoothing; (b) after smoothing

的预测能力。RMSECV 和 RMSEP 越小,预测能力越强,误差越小; R_c 和 R_p 越接近 1,预测浓度与真实浓度相关程度越好,精度越高。

3.2 SiPLS 建模及模型验证

由于污染区稻壳样品基体复杂,探测到的等离子体中包含多种元素信息,待分析的目标元素 Cr 极易受到其他元素的干扰,仅通过 Cr 元素特征谱线信息难以准确预测其浓度。经分析,样品中 Cr 浓度与 Cr I 425.43 nm 强度的一元线性定标拟合决定系数 R^2 仅为 0.3224。因此,需结合与目标元素 Cr 相关的其他元素谱线信息综合进行考虑。在农产品重金属 LIBS 分析数据处理方法中,常用于处理 LIBS 信号的分析方法主要是偏最小二乘法(PLS)。PLS 将光谱数据进行线性组合,可有效降维,从而消除自变量间可能存在的多重共线性问题。联合区间偏最小二乘法(SiPLS)是 PLS 的一种改进方法,是一种筛选波长区间的多变量线性回归建模方法,其原理是以 RMSECV 作为模型精度的评价标准,将整个光谱分为若干个等宽的子区间,对全光谱不同子区间进行任意组合,采用多元回归方法建立定量模型,最终得到最优的光谱变量区间组合以及相应的模型。

基于此,将 24 个样品按照浓度从低到高、步长为 4 的原则平均分为 4 份,将第 1、2、4 份共 18 个样品归为训练集(包含 Cr 浓度最大和最小的 2 个样品),用于模型建立;第 3 份共 6 个样品归为预测集,用于 SiPLS 模型预测。图 5 为训练集建模时前 10 个主因子数与所对应的 RMSECV 的相关图,从图中可见,当主因子数为 3 时, RMSECV 最小。

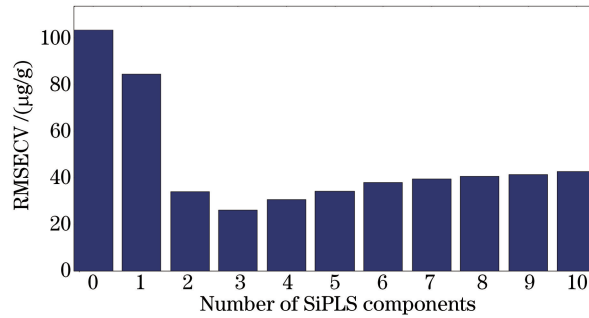


图 5 主因子数与 RMSECV 的相关图

Fig. 5 Correlation between number of SiPLS components and RMSECV

表 2 为前 10 个区间组合所对应的主因子数、区间数和 RMSECV,将光谱划分为 30 个子区间,联合 5、13、19 三个子区间时建立的模型效果最佳。相关系数 R_c 、 R_p 分别为 0.9714、0.9840,均方根误差 RMSECV、RMSEP 分别为 26.1 $\mu\text{g/g}$ 、22.6 $\mu\text{g/g}$,如图 6 所示。值得说明的是,采用相同的光谱预处理方法建立的 PLS 模型,均方根误差和相关系数显示的精度较低, RMSECV、RMSEP 分别为 47.3 $\mu\text{g/g}$ 、28 $\mu\text{g/g}$, R_c 、 R_p 分别为 0.8937、0.9730。这说明 SiPLS 模型在稻壳的 Cr 元素定量分析中具有一定的优越性。

表 2 RMSECV 最低的前 10 个组合区间及其对应的主因子数

Table 2 Top 10 intervals and its SiPLS components corresponding to the least RMSECV

Number of components	Interval No.	RMSECV / ($\mu\text{g/g}$)	Number of components	Interval No.	RMSECV / ($\mu\text{g/g}$)
3	5,13,19	26.14	5	1,10,14	29.31
3	3,5,13	27.43	5	5,7,10	29.33
3	5,13,15	28.05	5	7,10,19	29.35
5	1,10,30	29.11	3	5,8,15	29.39
2	8,10,12	29.29	5	2,7,10	29.39

3.3 SiPLS 模型预测精度

SiPLS 模型预测集的真实值、预测值和相对误差结果如表 3 所示,可以看出,相对误差在 1.58% ~ 15.29% 之间变动,平均相对误差为 6.17%,说明模型具有较好的预测精度。因预测集中样本数较少,故将预测集样品中 Cr 元素的真实浓度与预测浓度进行配对 T 检验,计算公式为

$$t = \frac{(\bar{X} - \mu)\sqrt{n-1}}{\sigma_x}, \quad (1)$$

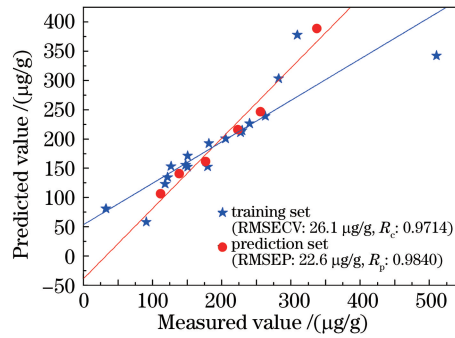


图6 训练集与预测集中样品实测值与预测值的线性拟合关系

Fig. 6 Linear fitting relationship between measured value and predicted value in training set and prediction set

式中 t 为样本平均数与总体平均数的离差统计量, \bar{X} 为样本平均数, μ 为总体平均数, σ_X 为样本标准差, n 为样本容量。

在许多研究领域, 0.05 通常被认定为可接受错误的边界水平。结果显示所建模型的显著性值为 0.7939 (大于 0.05), 可见 LIBS 结合 SiPLS 所建模型对样品的预测值与 AAS 法测量的真实值无显著性差异, 由此表明 LIBS 结合 SiPLS 对稻壳样品中 Cr 元素浓度进行预测是可行的。

表3 预测集真实值与预测值的比较

Table 3 Comparison between the real value and the predicted value in prediction set

Real content / ($\mu\text{g/g}$)	Predicted content /($\mu\text{g/g}$)	Relative error /%	Real content / ($\mu\text{g/g}$)	Predicted content /($\mu\text{g/g}$)	Relative error /%
111.66	106.48	4.64	223.28	215.79	3.35
138.52	140.71	1.58	255.96	246.34	3.76
176.70	161.82	8.42	337.22	388.78	15.29

4 结 论

水稻因其结构的特殊性极易富集重金属, 稻壳作为用途广泛的资源化再利用产物, 在水稻生长过程中具有富集 Cr 的可能性。采集了江西省某湖周边 24 个水田污染区的稻壳样品, 利用 AAS 方法获取了样品中 Cr 元素的真实浓度, 结果显示所有样品的 Cr 元素浓度均在较高水平。在优化的 LIBS 系统参数条件下对压片稻壳样品进行了光谱采集, 获取了清晰的 3 个 Cr 元素特征谱线信息, 根据光谱物理数据, 综合考虑谱线的相对发射强度、跃迁几率、能级水平及系统采集的谱线信息, 认为 Cr 元素在 425.43 nm 波长处的发射图谱最清晰, 并且灵敏度和强度均较高, 但由于受到样品复杂基体及其他元素的干扰, 单独选取 Cr I 425.43 nm 作为 Cr 元素的分析线, 难以准确预测目标元素 Cr 的浓度信息。因此对光谱进行九点平滑预处理后, 再采用 SiPLS 分析方法将 422~446 nm 波段的光谱分为 30 个子区间, 当联合其中第 5、13、19 三个子区间时, 建立的模型效果最佳。对预测集样品进行了相对误差和 T 检验分析, 结果显示稻壳 Cr 元素浓度的预测值与 AAS 法测量的真实值无显著性差异, 说明模型具有较好的预测精度。研究结果表明, 江西省某湖周边水田污染区的水稻存在被 Cr 元素污染的可能性, 采用 LIBS 结合 SiPLS 的方法可初步实现水田污染区稻壳中 Cr 元素的定量分析, 为自然条件下农产品中重金属残留量的绿色、快速检测提供了参考依据。另外, 国家标准尚未对稻壳中 Cr 元素的限量进行规范化标准制定, 重金属元素 Cr 在稻壳和可食用大米之间是否存在一定的浓度梯度分布关系、能否通过检测稻壳中 Cr 元素的 LIBS 谱线信息来预测大米中的 Cr 含量, 是很值得研究的科学问题。

参 考 文 献

- 1 Wang Kaiyong, Yu Shu, Zhai Kun, *et al.* Research progress about the contaminative element such as Cd, Cr, Hg, Pb in paddy soil[J]. Reclaiming and Rice Cultivation, 2005(2): 43-46.
王开勇, 于 树, 翟 琨, 等. 水稻土中 Cd、Cr、Hg、Pb 污染元素的研究进展[J]. 垦殖与稻作, 2005(2): 43-46.

- 2 Sugashini S, Meera Sheriffa Begum K M. Optimization using central composite design (CCD) for the biosorption of Cr (VI) ions by cross linked chitosan carbonized rice husk (CCACR) [J]. *Clean Technologies and Environmental Policy*, 2013, 15(2): 293-302.
- 3 Feng Liang, Zhang Yue, Wen Liying. Influence and test method of heavy metal in agricultural products [J]. *China Food Safety*, 2011(3): 46-48.
冯亮, 张玥, 温丽英. 重金属对农产品的影响及其检测方法 [J]. *食品安全导刊*, 2011(3): 46-48.
- 4 Yu J, Zheng R E. 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.
- 5 Wang Z, Yuan T B, Hou Z Y, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy in China [J]. *Frontiers of Physics*, 2014, 9(4): 419-438.
- 6 Cai Y, Chu P C, Ho S K, *et al.* Multi-element analysis by ArF laser excited atomic fluorescence of laser ablated plumes: Mechanism and applications [J]. *Frontiers of Physics*, 2012, 7(6): 670-678.
- 7 Xu Qinying, Zhang Yongbin, Wang Huaisheng, *et al.* Detection of trace impurities in uranium using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese J Lasers*, 2015, 42(3): 0315002.
徐钦英, 张永彬, 王怀胜, 等. 激光诱导击穿光谱技术检测铀材料中微量杂质元素 [J]. *中国激光*, 2015, 42(3): 0315002.
- 8 Hu Li, Zhao Nanjing, Liu Wenqing, *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.
- 9 Maurya G S, Jyotsana A, Kumar R, *et al.* *In situ* analysis of impurities deposited on the tokamak flange using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Nuclear Materials*, 2014, 444(1-3): 23-29.
- 10 Cao Ziwen, Zou Shikun, Che Zhigang. Bending deformation and surface characteristics of 2024 aluminum alloy processed by laser-induced shock wave [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(12): 121405.
曹子文, 邹世坤, 车志刚. 激光诱导冲击波加载下铝合金弯曲变形规律与表面特性研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(12): 121405.
- 11 Yao S C, Lu J D, Zheng J P, *et al.* Analyzing unburned carbon in fly ash using laser-induced breakdown spectroscopy with multivariate calibration method [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(3): 473-478.
- 12 Duan Wenzhao, Xu Songning, Ning Ribo, *et al.* Effect of spectral characteristics of Cr and Cu in soil on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(2): 023003.
段文钊, 徐送宁, 宁日波, 等. 土壤中 Cr、Cu 元素谱线特性对 LIBS 的影响 [J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(2): 023003.
- 13 Yuan T B, Wang Z, Li Z, *et al.* A partial least squares and wavelet-transform hybrid model to analyze carbon content in coal using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 807: 29-35.
- 14 de Carvalho G G A, Santos D Jr, da Silva Gomes M, *et al.* Influence of particle size distribution on the analysis of pellets of plant materials by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2015, 105: 130-135.
- 15 Gondal M A, Habibullah Y B, Baig U, *et al.* Direct spectral analysis of tea samples using 266 nm UV pulsed laser-induced breakdown spectroscopy and cross validation of LIBS results with ICP-MS [J]. *Talanta*, 2016, 152: 341-352.
- 16 Silvestre D M, de Oliveir Leme F, Nomura C S, *et al.* Direct analysis of barium, calcium, potassium, and manganese concentrations in tobacco by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Microchemical Journal*, 2016, 126: 545-550.
- 17 Kongbonga Y G M, Ghalila H, Onana M B, *et al.* Classification of vegetable oils based on their concentration of saturated fatty acids using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Food Chemistry*, 2014, 147(15): 327-331.
- 18 da Silva Gomes M, de Carvalho G G A, Santos D Jr, *et al.* A novel strategy for preparing calibration standards for the analysis of plant materials by laser-induced breakdown spectroscopy: A case study with pellets of sugar cane leaves [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2013, 86(1): 137-141.
- 19 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.
- 20 Kim G, Kwak J, Choi J, *et al.* Detection of nutrient elements and contamination by pesticides in spinach and rice samples

- using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(3): 718-724.
- 21 Zhang Xu, Yao Mingyin, Liu Muhua. Quantitative detection for cadmium and lead in navelorange peel by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(2): 260-265.
张旭, 姚明印, 刘木华. 脐橙果皮镉铅含量激光诱导无损检测试验[J]. 农业工程学报, 2013, 29(2): 260-265.