

# 单脉冲激光诱导击穿光谱定量分析 猪饲料中铜元素含量

刘珊珊<sup>1</sup>, 林思寒<sup>1</sup>, 张俊<sup>2</sup>, 黎静<sup>1</sup>, 刘木华<sup>1</sup>, 张文功<sup>1</sup>

<sup>1</sup>江西农业大学工学院, 江西 南昌 330045;

<sup>2</sup>江西农业大学动物科学技术学院, 江西 南昌 330045

**摘要** 基于单脉冲激光诱导击穿光谱(LIBS)检测技术,以 Cu 在 324.74 nm 处和 Ca 在 317.95 nm 处的两条特征谱线强度作为多元非线性定标的自变量,饲料中 Cu 含量作为因变量,对猪饲料中 Cu 元素的含量进行了定量分析。比较了单变量分析方法、交叉降维近似多元非线性模型、多元二次非线性模型和平方降维近似多元非线性模型的分析结果,并对验证样品进行预测分析。结果表明,交叉降维近似多元非线性模型与其他三种分析方法相比预测效果更好,建模集预测浓度与实际浓度的相关拟合系数为 0.9799,预测集的相关拟合系数为 0.8597,平均相对误差为 8.12%。

**关键词** 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 猪饲料; 铜元素; 多元非线性回归

**中图分类号** O657.38 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP54.053002

## Quantitative Analysis of Copper in Pig Feed by Single Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Liu Shanshan<sup>1</sup>, Lin Sihan<sup>1</sup>, Zhang Jun<sup>2</sup>, Li Jing<sup>1</sup>, Liu Muhua<sup>1</sup>, Zhang Wengong<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045, China;

<sup>2</sup> College of Animal Science and Technology, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045, China

**Abstract** The Cu content in pig feed is quantitatively analyzed based on the single pulse laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), where the intensities of two characteristic spectral lines of Cu at the wavelength of 324.74 nm and Ca at the wavelength of 317.95 nm are used as the independent variables for the multi-variable nonlinear regression, and the Cu content in feed is used as the dependent variable. The analysis results from the single variable method, the cross dimension-reduction nonlinear multi-variable approximation model, the nonlinear multi-variable quadric model and the square dimension-reduction nonlinear multi-variable approximation model are compared, and the samples for validation are predicted and analyzed. The results show that the cross dimension-reduction nonlinear multi-variable approximation model has the best prediction performance than the other methods in which the fitting correlation coefficient between the predicted concentration and the actual concentration is 0.9799 for the modeling set and 0.8597 for the prediction set, and the average relative error is 8.12%.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; pig feed; copper element; multi-variable nonlinear regression

**OCIS codes** 300.6365; 140.3440; 300.6210

## 1 引言

动物机体的生长都离不开微量元素,微量元素在机体中有至关重要的地位。铜(Cu)是动物机体必需的

收稿日期: 2016-12-05; 收到修改稿日期: 2017-01-17

基金项目: 江西省现代农业装备重点实验室项目(GJJ160369)、赣鄱英才 555 工程

作者简介: 刘珊珊(1992—),女,硕士研究生,主要从事农产品光谱检查技术方面的研究。E-mail: 592591823@qq.com

导师简介: 黎静(1978—),女,博士,副教授,硕士生导师,主要从事农产品光谱检查技术方面的研究。

E-mail: lijing3815@163.com(通信联系人)

微量元素之一,参与机体许多重要的生理过程,例如动物体内蛋白质、脂肪等营养物质的代谢;Cu也是机体内许多酶的组成成分,对维护机体正常生理机能至关重要,另外Cu还参与机体免疫功能调节,缺铜会引起免疫力下降。近年来,Cu作为猪饲料的添加剂,广泛应用于猪养殖业<sup>[1]</sup>。饲料产品中含Cu量过高必然影响猪的健康生长,未被吸收的Cu会随着粪便排出体外,对环境造成难以修复的污染;猪肉作为人类的食品之一,猪饲料安全隐患直接导致食品安全问题,最终影响人类健康甚至危害生命<sup>[2-4]</sup>。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是用高能脉冲激光烧蚀材料,使材料表面的微量样品瞬间气化,形成高温、高密度的激光等离子体,发射带有样品内元素特征波长的等离子体光谱,谱线的波长和强度分别反映样品中的元素组成与含量<sup>[5]</sup>。LIBS技术是检测农产品中Cu元素的一种先进方法,作为一种新兴的检测分析技术有别于传统重金属检测分析技术,具有许多独特的优点,如无需对样品预处理或者仅需简单的样品粉碎等前处理,能满足实时快速、无接触现场检测的需求,可实现多元素同时检测,分析速度快、精度高,激光激发样品无二次污染,近似于无损检测,仪器操作简单方便<sup>[6]</sup>。LIBS技术已广泛应用于土壤污染检测<sup>[7-8]</sup>、水污染检测<sup>[9-10]</sup>、钢铁冶炼<sup>[11-13]</sup>、生物医学<sup>[14]</sup>和文物鉴定<sup>[15-17]</sup>等领域。

对于Cu元素的LIBS检测,胡振华等<sup>[18]</sup>由定标曲线拟合结果得到Cu元素的双脉冲检测限为9.87 mg/L,比单脉冲LIBS提高了约6倍,实验结果为双脉冲LIBS技术应用于水体中重金属的快速检测提供了依据。孙晓晖等<sup>[19]</sup>以Cu 324.75 nm分析线为特征谱线,绘制定标曲线,相关系数为0.98,并对该方法的准确性进行评估,发现测量误差小于10%,计算得到Cu元素的理论检测限为13.61  $\mu\text{g/g}$ 。饲料中Cu元素的国家标准检测方法采用的是干灰化-原子吸收光谱法,该方法的样本预处理干灰化过程需要16 h,耗时极长,无法实现快速实时检测。因此,急需开发快速、绿色无污染的检测饲料中金属微量元素的技术。

本文采用LIBS技术分析猪饲料中Cu元素的激光诱导击穿光谱特性,确定LIBS技术检测猪饲料中Cu元素的最佳特征谱线,选取猪饲料中含量较高的Ca元素谱线强度与Cu元素谱线强度作为自变量,利用多元非线性回归方法建立Cu元素含量的预测模型。为考察Ca元素对Cu元素的影响,对多元非线性回归法进行改进,分别添加交叉项和平方项建模并进行比较,得出猪饲料中Cu元素含量检测的较优建模方法。该研究旨在为后续开发出能快速检测猪饲料中Cu元素含量的LIBS技术提供依据,对实际生产和饲养过程中的猪饲料进行实时监测,也为复杂基体饲料中其他金属微量元素的现代检测技术开发提供了参考。

## 2 材料与方法

### 2.1 实验装置

实验所用装置主要是由共轴双束固体激光器(Vlite200, Beamtech Optronics公司)、双通道光纤光谱仪(AvaSpec-2048F T-8RM, Avantes)、数字延迟发生器(DG645, Stanford Research Systems)、旋转平台和计算机组成,如图1所示。

实验采用的Nd:YAG激光器的工作波长是1064 nm,积分时间是2 ms,采集延时为1.58  $\mu\text{s}$ ,激光脉冲能量为240 mJ;光谱仪的波长范围为206.288~481.770 nm,利用DG645数字延迟发生器控制等离子体的

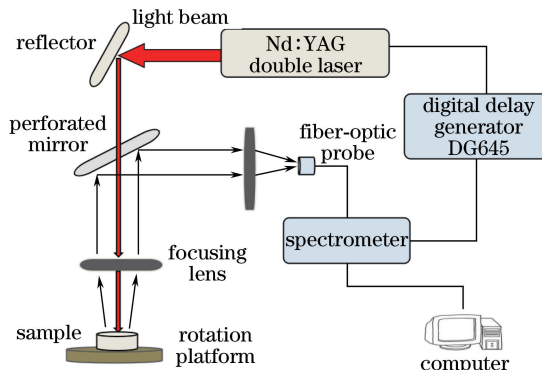


图1 LIBS系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of LIBS system

采集延时。旋转平台带动样品旋转采样,可以防止激光集中烧蚀样品的同一个位置。

## 2.2 样品制备

实验所用猪饲料来自江西海通农牧有限公司生产的生长肥育猪前期配合饲料,用粉末粉碎机(400Y,铂欧五金厂)粉碎;添加硫酸铜(分析纯,质量分数大于等于 99.0%,西陇科学股份有限公司),用研钵研磨粉碎并与饲料混合均匀。依据国家标准,仔猪配合饲料中 Cu 允许量为 200 mg/kg(质量分数,下同),生长肥育猪前期配合饲料中 Cu 允许量为 150 mg/kg。为了配置含铜量超过国家标准铜允许量的猪饲料,在原饲料基础上添加硫酸铜配制了 8 个建模浓度(Cu 元素含量分别为 96.8,196.8,276.8,346.8,426.8,446.8,546.8,596.8  $\mu\text{g/g}$ )和 5 个预测浓度(Cu 元素含量分别为 146.8,246.8,296.8,396.8,496.8  $\mu\text{g/g}$ ),共制备 13 组含 Cu 量不同的饲料样品,每个浓度制备 3 个重复样(每个样品质量为 5 g),共 39 个样品。制备样品时将样品均放在振荡器(VORTEX-6,海门市其林贝尔仪器制造有限公司)上匀速振荡 5 min,使饲料和硫酸铜混合均匀。最后用手动压片机(T69YP-15A,天津市科器高新技术公司)将每个样品压制成直径 30 mm、厚度 5 mm 的圆饼状样品。

## 3 结果与分析

### 3.1 特征谱线的选择

采集所制备猪饲料样品中一个 Cu 含量为 96.8  $\mu\text{g/g}$  的样品的等离子体光谱,该光谱在 312~330 nm 波段范围内的谱线如图 2 所示。由图 2 可知,315.88,317.95,324.74,327.38 nm 处独立的光谱清晰可见。参照美国国家标准技术研究院(NIST)原子光谱数据库和 Ca 元素、Cu 元素的光谱信息可知,315.88 nm 和 317.95 nm 为 Ca 元素的特征谱线,324.74 nm 和 327.38 nm 为 Cu 元素的特征谱线。由于 Cu 在 324.74 nm 处的谱线强度较大,更有利于分析检测,因此选择该谱线作为分析特征谱。猪饲料本身基体比较复杂,含有骨粉之类的添加剂、营养强化剂等<sup>[20]</sup>,而这些添加剂中富含多种微量元素,由于饲料中的 Ca 元素的含量较大,且 Ca 在 317.95 nm 处的谱线离分析谱线最近,对分析线光谱强度产生干扰,因此不考虑多种微量元素交叉影响,以饲料中 Cu 在 324.74 nm 处的谱线强度和 Ca 在 317.95 nm 处的谱线强度为自变量,以 Cu 元素浓度为因变量,进行多元变量定量分析<sup>[21]</sup>。

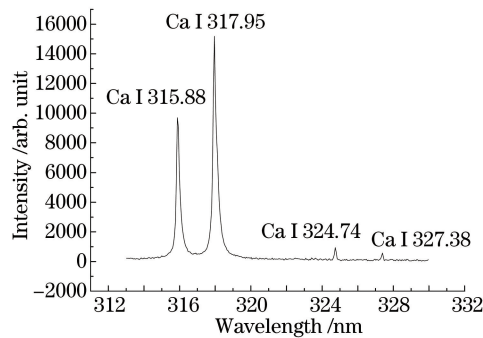


图 2 312~330 nm 波段内样品的 LIBS 谱线

Fig. 2 LIBS spectrum from 312 nm to 330 nm of sample

### 3.2 猪饲料中 Cu 元素的定量分析

对延迟时间和激光脉冲能量的特性进行实验研究,得到检测饲料中 Cu 元素时的最佳延迟时间和激光脉冲能量分别为 1.58  $\mu\text{s}$  和 240 mJ,在这一条件下对 39 个饲料样品进行 LIBS 检测,每个浓度的饲料样品有 3 个重复样,每个样品分别选择 3 个位置进行激光检测,每个位置上样品旋转采集 100 个点,即每组数据由 100 个激光脉冲平均得出。

#### 3.2.1 单变量定量分析与检测限

单变量定量分析是在待测元素的特征谱线中选取一条适合的谱线进行分析。以样品中 Cu 元素的真实浓度为横坐标,以 Cu 在 324.74 nm 处的谱线强度为纵坐标建立定标曲线,如图 3 所示。由图 3(a)可以看出,Cu 在 324.74 nm 处的特征谱线强度与其浓度的线性关系较好,定标曲线的线性相关系数  $R^2$  为 0.9662。

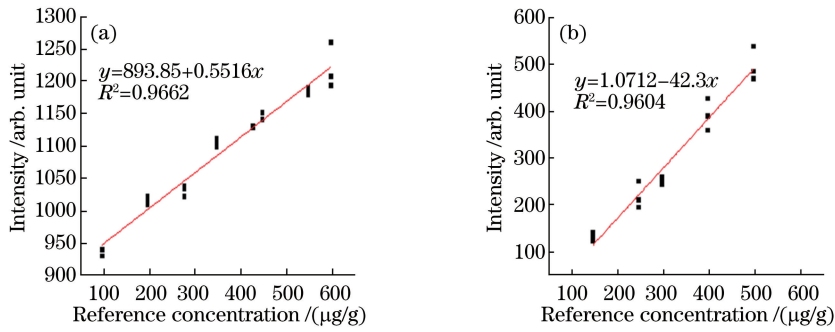


图3 Cu元素单变量定标模型预测结果。(a)建模集;(b)预测集

Fig. 3 Prediction results of Cu content by single variable calibration model. (a) Modeling set; (b) prediction set

由图3(b)可知,预测浓度与真实浓度线性相关系数为0.9604。利用建立的单变量定标模型,对预测集样品中的Cu元素进行定量分析,表1列出了分析结果,可以看出,低浓度样品的预测误差较大,这是因为低浓度样品中所含硫酸铜颗粒较少,在每个样品中的分布均匀性较差,使得实验结果存在较大误差,单变量定标方法预测的平均相对误差为10.27%。

检测限的计算公式为

$$L_D = \frac{3\sigma_B}{k}, \quad (1)$$

式中 $\sigma_B$ 为背景信号光谱强度的标准偏差(背景选取的是325.586~326.434 nm范围内的光谱信号), $k$ 为定标曲线的斜率。由图3(a)可知,定标直线为 $y = 0.5516x + 893.85$ ,斜率为0.5516,截距为893.85,计算得到的背景信号光谱强度的标准偏差 $\sigma_B = 17.56$ ,从而可知检测限为95.50  $\mu\text{g/g}$ 。

表1 预测集样品中Cu含量的单变量定标预测结果

Table 1 Prediction results of Cu content in prediction set by single variable model

Sample	Reference value / ( $\mu\text{g/g}$ )	Predicted value / ( $\mu\text{g/g}$ )	Relative error / %
1	146.8	139.55	4.94
2	146.8	127.58	13.10
3	146.8	122.35	16.66
4	246.8	209.56	15.09
5	246.8	248.94	0.87
6	246.8	193.32	21.67
7	296.8	252.61	14.89
8	296.8	243.54	17.95
9	296.8	258.83	12.79
10	396.8	426.04	7.37
11	396.8	387.59	2.32
12	396.8	357.97	9.79
13	496.8	483.52	2.67
14	496.8	467.59	5.88
15	496.8	536.63	8.02

### 3.2.2 多变量定量分析

#### 3.2.2.1 多元二次非线性回归模型定量分析

假设用于定标的样品数为 $n$ ,观察的波长数为 $m$ ,需要测量的元素数为 $p$ ,对于某元素 $j$ 的浓度和光谱强度的多元二次非线性回归模型为<sup>[22]</sup>

$$C_j = b_{0,j} + \sum_{i=1}^m (b_{i,j} I_i + b_{m+i,j} I_i^2) + e_j, \quad (2)$$

式中 $C_j$ 为元素 $j$  ( $j=1,2,3,\dots,p$ )的浓度向量,维数为 $n$ ;  $b_{0,j}, b_{1,j}, \dots, b_{2m,j}$ 为非线性回归方程的系数,  $I_i$ 为光谱线 $i$  ( $i=1,2,\dots,m$ )的强度向量,维数为 $n$ ;  $e_j$ 为服从正态分布的随机误差向量,维数为 $n$ 。

Ca 元素是饲料中的基体元素,含量比较高,且谱线丰富,Cu 元素分析谱线为 Cu 在 324.74 nm 处的谱线,由于 Ca 在 317.95 nm 处的谱线离 Cu 元素分析谱线最近,因此实验以饲料中 Ca 在 317.95 nm 处的谱线强度和 Cu 在 324.74 nm 处的谱线强度为自变量,以 Cu 元素浓度为因变量,考虑 Cu 元素和 Ca 元素之间的相互影响。将 Cu 在 324.74 nm 处和 Ca 在 317.95 nm 处的谱线强度的交叉影响添加到多元非线性回归模型中,则(2)式可变为

$$C_{Cu} = b_0 + b_1 I_{Cu} + b_2 I_{Ca} + b_3 I_{Cu}^2 + b_4 I_{Ca}^2 + b_5 I_{Cu} I_{Ca}, \quad (3)$$

式中  $b_0, b_1, b_2, b_3, b_4, b_5$  为多元非线性回归方程的系数,  $C_{Cu}, I_{Cu}, I_{Ca}$  分别代表 Cu 的浓度、Cu 在 324.74 nm 处的谱线强度和 Ca 在 317.95 nm 处的谱线强度。

利用建模集 24 个饲料样品采集的 LIBS 谱线强度,采用基于(3)式建立的多元二次非线性模型对样品进行测量,结果如图 4 所示。从图 4(a)可以看出,该建模集样品中 Cu 元素含量的预测值与真实值之间的线性相关系数为 0.9711;预测集样品中 Cu 元素含量的预测值与真实值之间的线性相关系数为 0.9352,如图 4(b)所示。

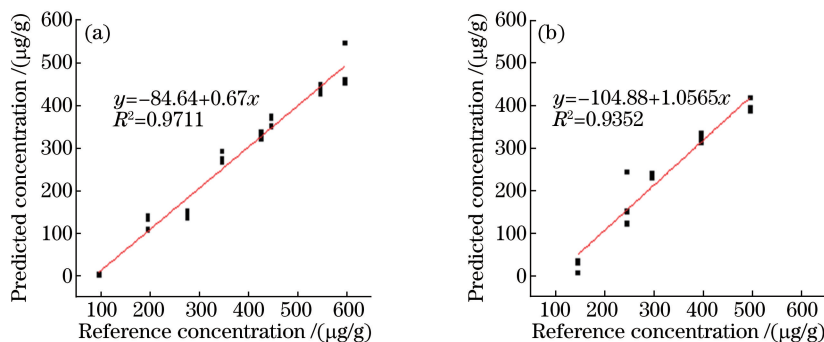


图 4 Cu 元素多元二次非线性定标模型预测结果。(a)建模集;(b)预测集

Fig. 4 Prediction results of Cu by nonlinear multi-variable quadric calibration model.

(a) Modeling set; (b) prediction set

### 3.2.2.2 平方降维近似多元非线性回归模型定量分析

为了衡量交叉项对模型的影响,添加交叉项并忽略平方项,可得

$$C_{Cu} = b_0 + b_1 I_{Cu} + b_2 I_{Ca} + b_3 I_{Cu} I_{Ca}. \quad (4)$$

(4)式的函数关系称为平方降维近似多元非线性回归<sup>[23]</sup>。利用建模集 24 个饲料样品采集的 LIBS 谱线强度,采用基于(4)式建立的平方降维近似多元非线性模型,对样品进行测量,结果如图 5 所示。从图 5(a)可以看出,该建模集样品中 Cu 元素含量的预测值与真实值之间的线性相关系数为 0.9683;预测集样品中 Cu 元素含量的预测值与真实值之间的线性相关系数为 0.9023,如图 5(b)所示。

从图 5(a)回归分析结果可知,  $I_{Cu}, I_{Ca}$  和  $I_{Cu} \cdot I_{Ca}$  的  $t$  检验绝对值分别为 1.0326、0.8454 和 0.7774,三者的绝对值大小没有明显差异,这说明 Cu 和 Ca 的交互对该模型影响不大。

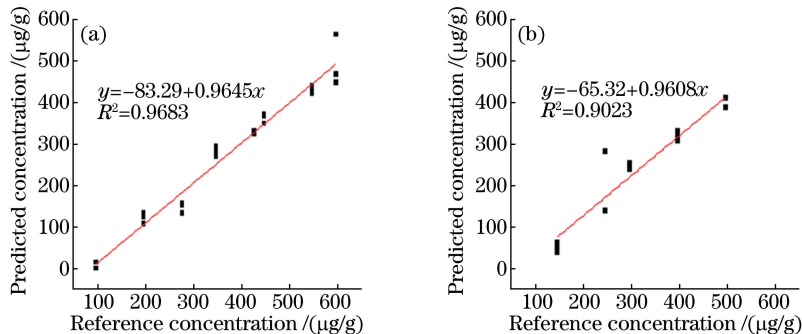


图 5 Cu 元素平方降维近似多元非线性定标模型预测结果。(a)建模集;(b)预测集

Fig. 5 Prediction results of Cu by square dimension-reduction nonlinear multi-variable approximation model.

(a) Modeling set; (b) prediction set

### 3.2.2.3 交叉降维近似多元非线性回归模型定量分析

基于(3)式和(4)式的比较,为了更好地比较平方项对模型的影响,将 Ca 元素和 Cu 元素的交叉项去掉,进行多元二阶非线性回归分析,则 Cu 元素的浓度计算公式为

$$C_{Cu} = b_0 + b_1 I_{Cu} + b_2 I_{Ca} + b_3 I_{Cu}^2 + b_4 I_{Ca}^2. \quad (5)$$

利用建模集 24 个饲料样品采集的 LIBS 谱线强度,根据(5)式建立交叉降维近似多元非线性回归<sup>[22]</sup>模型,该定标模型的预测结果如图 6 所示。从图 6(a)可以看出,该模型的预测结果较好,建模集样品中 Cu 元素含量的预测值与真实值之间的线性相关系数为 0.9799;预测集样品中 Cu 元素含量的预测值与真实值之间的线性相关系数为 0.8597,如图 6(b)所示。

从图 6(a)回归分析结果可知, $I_{Cu}$ 、 $I_{Ca}$ 、 $I_{Cu}^2$ 和 $I_{Ca}^2$ 的  $t$  检验绝对值分别为 15.4034、0.2606、3.3146 和 0.3499,其中  $I_{Cu}$  的  $t$  检验值最大,说明 Cu 的谱线强度对模型的贡献最大。

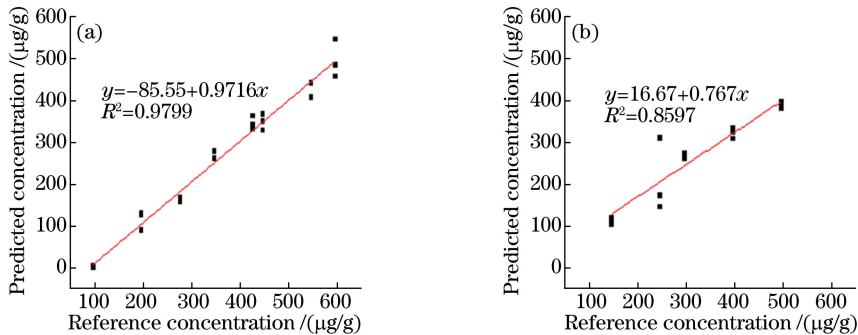


图 6 Cu 元素交叉降维近似多元非线性定标模型预测结果。(a)建模集;(b)预测集

Fig. 6 Prediction results of Cu by cross dimension-reduction nonlinear multi-variable approximation model.

(a) Modeling set; (b) prediction set

表 2 列出了采用多元二次非线性回归、交叉降维近似多元非线性回归和平方降维近似多元非线性回归算法对预测集样品中 Cu 元素进行定量分析的结果。通过对比可知,虽然交叉降维近似多元非线性相关系数为 0.8597,小于多元二次非线性相关系数(0.9352)和平方降维近似多元非线性相关系数(0.9023),但是结合图 4(a)、图 5(a)和图 6(a)可知,交叉降维近似多元非线性建模相关系数为 0.9799,高于多元二次非线性相关系数(0.9711)和平方降维近似多元非线性相关系数(0.9683);而且交叉降维近似多元非线性模型的预测相对误差较小,总体平均相对误差为 8.12%,小于多元二次非线性相对误差(15.83%)及平方降维近似多元非线性相对误差(12.09%)。比较交叉降维近似多元非线性和多元二次非线性回归模型可知,饲料中 Cu I 324.74 nm 和 Ca I 317.95 nm 的交叉项对模型的贡献最小,而比较多元二次非线性和平方降维近似多元非线性回归模型可知,平方项对模型有一定的贡献。因此,在利用多元非线性定标方法分析饲料中 Cu 元素含量时,应将平方项添加到回归拟合中,忽略饲料中 Cu I 324.74 nm 和 Ca I 317.95 nm 的交叉项,回归模型质量较好,模型对样品的预测结果相对误差较小,在 10% 以内。

从以上实验结果可以看出,利用单脉冲激光诱导击穿光谱对猪饲料中 Cu 元素超标进行检测时,交叉降维近似多元非线性模型可得到较好的预测结果。但是,对于 Cu 元素浓度较低的饲料样本检测误差较大,说明该方法对于低浓度 Cu 元素的饲料检测具有一定的局限性。

表 2 预测集样品中 Cu 含量的多变量定标预测结果

Table 2 Prediction results of Cu content in prediction set by multi-variable calibration model

Sample	Reference value /( $\mu\text{g/g}$ )	Nonlinear multi-variable quadric model		Square dimension-reduction nonlinear multi-variable approximation model		Cross dimension-reduction nonlinear multi-variable approximation model	
		Predicted value /( $\mu\text{g/g}$ )	Relative error /%	Predicted value ( $\mu\text{g/g}$ )	Relative error /%	Predicted value /( $\mu\text{g/g}$ )	Relative error /%
		1	146.8	127.38	13.23	133.52	9.04
2	146.8	103.45	29.53	119.57	18.55	152.42	3.83
3	146.8	95.93	34.65	114.01	22.33	148.21	0.96
4	246.8	220.81	10.53	209.26	15.21	208.90	15.36
5	246.8	193.79	21.48	240.00	2.76	276.97	12.23
6	246.8	175.44	28.91	186.12	24.58	211.99	14.10
7	296.8	229.41	22.71	245.85	17.17	269.42	9.22
8	296.8	228.51	23.01	237.26	20.06	260.75	12.15
9	296.8	238.64	19.60	252.47	14.94	274.03	7.67
10	396.8	432.37	8.96	425.39	7.20	408.55	2.96
11	396.8	390.72	1.53	386.13	2.69	378.84	4.53
12	396.8	363.44	8.41	355.38	10.44	349.41	11.94
13	496.8	489.69	1.43	486.05	2.16	460.79	7.25
14	496.8	474.21	4.55	468.61	5.68	444.58	10.51
15	496.8	541.43	8.98	538.89	8.47	498.68	0.38
Average relative error /%			15.83		12.09		8.12

## 4 结 论

基于单脉冲 LIBS 检测技术对猪饲料中 Cu 元素的含量进行了定量分析,选取 Cu 在 324.74 nm 处和 Ca 在 317.95 nm 处的两条特征谱线的强度作为多元非线性定标的自变量,以猪饲料中 Cu 含量为因变量。在最佳实验参数条件下,即激光能量为 240 mJ,采集延时为 1.58  $\mu\text{s}$ ,对饲料中的 Cu 含量进行定量分析,得到了单脉冲激光诱导击穿光谱对猪饲料中 Cu 元素的检测限为 95.50  $\mu\text{g/g}$ 。比较了单变量分析方法、交叉降维近似多元非线性模型、多元二次非线性模型和平方降维近似多元非线性模型的分析结果,并对验证样品进行预测分析。结果表明,交叉降维近似多元非线性模型与其他三种分析方法相比,考虑 Cu 元素光谱强度与干扰元素 Ca 元素光谱强度的交叉项对输出结果的影响,有利于多元素谱线信息的利用,相比单谱线信息校正有一定优势。建模集样品中 Cu 元素含量的预测值与实际值的相关拟合系数为 0.9799,预测集样品中 Cu 元素含量的的预测值与实际值的线性相关系数为 0.8597,平均相对误差为 8.12%,交叉降维近似多元非线性回归模型的预测效果较好。

## 参 考 文 献

- [1] 杨 威, 徐金凤, 吕占军. 铜对动物免疫功能影响的研究进展[J]. 畜牧兽医科技信息, 2011(11): 11-12.
- [2] 柏云江. 铜锌砷等过量对饲料安全的影响及对策[J]. 现代畜牧兽医, 2010(3): 55-57.
- [3] 王建辉, 康 琳. 猪饲料中高铜, 高锌的危害[J]. 当代畜禽养殖业, 2003(9): 40-42.
- [4] 王作洲, 江 科. 饲料安全是畜牧产业和食品安全的重要基石[J]. 中国动物保健, 2008(6): 70-78.
- [5] Shao Yan, Zhang Yanbo, Gao Xun, *et al.* Latest research on and applications progress in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(10): 2593-2598.  
邵 妍, 张艳波, 高 勋, 等. 激光诱导击穿光谱技术的研究与应用新进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(10): 2593-2598.
- [6] Chen Jinzhong, Wang Jing, Song Guangju, *et al.* Recent development and application of laser induced breakdown spectroscopy[J]. Science Bulletin, 2016(10): 1086-1098.

- 陈金忠, 王敬, 宋广聚, 等. 激光诱导击穿光谱的近期发展与应用[J]. 科学通报, 2016(10): 1086-1098.
- [7] Li Wenhong, Wu Zhixiang, Wang Ruiwen, *et al.* Research on the method of calibration of Cu in soil by single pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(12): 123002.  
李文宏, 武志翔, 王芮雯, 等. 土壤中铜的单脉冲 LIBS 定标方法研究[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(12): 123002.
- [8] 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.
- [9] Xu Yuan, Yao Mingyin, Liu Muhua, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy of chromium in water solution[J]. Acta Optica Sinica, 2011, 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, 2011, 31(12): 1230002.
- [10] Hu Li, Zhao Nanjing, Liu Wenqing, *et al.* Quantitative analysis of Pb element 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.
- [11] Pan Shenghua. The study on analysis of metallic character using laser-induced breakdown spectroscopy[D]. Guangzhou: South China University of Technology, 2010.  
潘圣华. 激光诱导击穿光谱应用于金属特性分析研究[D]. 广州: 华南理工大学, 2010.
- [12] Chen Xinglong, Dong Fengzhong, Wang Jingge, *et al.* Slag quantitative analysis based on PLS model by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Acta Photonica Sinica, 2014, 43(9): 0930002.  
陈兴龙, 董凤忠, 王静鸽, 等. PLS 算法在激光诱导击穿光谱分析炉渣成分中的应用[J]. 光子学报, 2014, 43(9): 0930002.
- [13] Bengtson A, Thomas B. Laser ablation breakdown spectroscopy technique for simultaneous analysis of steel and slags in metallurgical samples[J]. Metallurgical Analysis, 2009, 29(2): 8-13.  
Bengtson A, Thomas B. 激光诱导击穿光谱技术对冶金样品中钢及炉渣的同时分析[J]. 冶金分析, 2009, 29(2): 8-13.
- [14] Liu Xianyun, Wang Zhenya, Hao Liqing, *et al.* Application of laser induced breakdown spectroscopy technology in biomedicine field[J]. Laser Technology, 2008, 32(2): 134-136.  
刘宪云, 王振亚, 郝立庆, 等. 激光诱导击穿光谱在生物医学中的应用[J]. 激光技术, 2008, 32(2): 134-136.
- [15] Yan Hongtao, Chang Zheng. The laser-induced breakdown spectroscopy and its applications in the polychrome cultural relics[J]. Journal of Northwestern University (Natural Science Edition), 2009, 39(4): 586-590.  
阎宏涛, 昌征. 激光诱导击穿光谱法及其在彩绘文物分析与表征中的应用[J]. 西北大学学报(自然科学版), 2009, 39(4): 586-590.
- [16] Wang Zhan, Bai Ke, Gao Xiaochao. Cultural relics component qualitative analysis-a new technique for qualitative analysis of cultural relic-laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)[C]. Proceedings of the 7<sup>th</sup> Annual Meeting of China Association for the Protection of Cultural Relics, 2012: 419-423.  
王展, 柏轲, 高小超. 文物成分定性分析新技术激光诱导击穿光谱(LIBS)[C]. 中国文物保护技术协会第七次学术年会论文集, 2012: 419-423.
- [17] Yan Hongtao, Chang Zheng. The laser-induced breakdown spectroscopy and its application in the polychrome cultural relics[J]. Relics and Museology, 2009(6): 229-233.  
阎宏涛, 昌征. 激光诱导击穿光谱分析法及其在彩绘文物分析与表征中的应用[J]. 文博, 2009(6): 229-233.
- [18] Hu Zhenhua, Zhang Qiao, Ding Lei, *et al.* Analysis of Cu in liquid jet by double pulse laser induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Quantum Electronics, 2014, 31(1): 99-106.  
胡振华, 张巧, 丁蕾, 等. 液体中 Cu 元素双脉冲激光诱导击穿光谱测量研究[J]. 量子电子学报, 2014, 31(1): 99-106.
- [19] Sun Xiaohui, Chui Baibai, Wang Shun, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy for quantitative analysis of copper element in soil samples[J]. Journal of Henan Agricultural University, 2014, 48(6): 770-773.  
孙晓晖, 炊白白, 王顺, 等. 激光诱导击穿光谱定量分析土壤中 Cu 的研究[J]. 河南农业大学学报, 2014, 48(6):



770-773.

- [20] 张道中, 刘元英. 猪的饲养常识——猪饲料及饲料配方浅说[J]. 今日养猪业, 2014(11): 44-48.
- [21] He Xiuwen, Chen Tianbing, Yao Mingyin, *et al.* Quantitative analysis of chrome in soil based on multiple quadratic non-linear regression model by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Analytical Chemistry, 2016, 44(1): 68-73.  
何秀文, 陈添兵, 姚明印, 等. 激光诱导击穿光谱技术/多元二次非线性回归分析土壤中的铬元素[J]. 分析化学, 2016, 44(1): 68-73.
- [22] Laville S, Sabsabi M, Doucet F R. Multi-elemental analysis of solidified mineral melt samples by laser-induced breakdown spectroscopy coupled with a linear multivariate calibration[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2007, 62(12): 1557-1566.
- [23] Li Ying. Quantitative analysis of metal elements using LIBS and its relevant impact factors[D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011.  
李 颖. LIBS 在金属元素定量分析中的应用及其影响因素研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011.