

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

杨 晖^{1,2}, 黄 林^{2,3}, 刘木华^{1,2}, 陈添兵^{1,2}, 饶刚福^{1,2}, 王彩虹^{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江西省果蔬采后处理关键技术及质量安全协同创新中心, 江西 南昌 330045

摘要 将移动窗口偏最小二乘(MWPLS)应用于脐橙中重金属 Cd 含量的激光诱导击穿光谱(LIBS)定量分析模型中,通过改变 MWPLS 窗口宽度并结合标准归一化处理、一阶导数、二阶导数、中心化处理和多元散射校正等 5 种数据前处理方法,优选与脐橙中 Cd 元素相关性高的光谱区间,并与传统偏最小二乘法进行对比分析。模型评价及验证结果显示,当优选移动窗口为 61 个波长宽度、优选区域为 218.61~222.55 nm 时,结合一阶导数数据前处理方法所构建的模型效果最佳,验证集决定系数、预测均方根误差、主因子数、平均预测相对误差分别为 0.9953, 15.10×10^{-6} , 12, 7.43%。MWPLS 结合合适的的数据前处理方法可以筛选出脐橙中 Cd 元素的 LIBS 光谱区域,提高定量分析模型的预测能力。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 脐橙; 镉; 移动窗口偏最小二乘

中图分类号 O657.72; O614.433 **文献标识码** A

doi: 10.3788/LOP54.083002

Detection of Cadmium in Navel Orange by Laser Induced Breakdown Spectroscopy Combined with Moving Window Partial Least Square

Yang Hui^{1,2}, Huang Lin^{2,3}, Liu Muhua^{1,2},

Chen Tianbing^{1,2}, Rao Gangfu^{1,2}, Wang Caihong^{1,2}, Yao Mingyin^{1,2}

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

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

³Collaborative Innovation Center of Postharvest Key Technology and Quality Safety of Fruits and Vegetables in Jiangxi Province, Nanchang, Jiangxi 330045, China

Abstract The quantitative method named moving window partial least square (MWPLS) is applied to predicting the content of Cd in navel orange by analyzing the spectral information obtained by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). Five methods like standard normal variate (SNV), first derivative (FD), second derivative (SD), centralization and multivariate scatter correction (MSC) are utilized to process LIBS data and acquire better spectral quality, and the window width of MWPLS is optimized to select the area of wavelength correlated with Cd element. Meanwhile, MWPLS is compared with conventional partial least square method. The results display that the model built by FD is better when moving window is 61 wavelength wide and the range of wavelength is 218.61-

收稿日期: 2017-02-16; **收到修改稿日期:** 2017-04-12

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)、江西省远航工程计划(20140142)、江西省科技支撑计划(20151BBG70063)

作者简介: 杨 晖(1993—),男,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: yh8685032@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)

222.55 nm. At this condition, the determinant coefficient of validation set, root mean square error of prediction (RMSEP), principal component and average relative error are 0.9953, 15.10×10^{-6} , 12 and 7.43%, respectively. This study shows that the LIBS area for predicting Cd in navel orange can be screened by MWPLS coupled with suitable data preprocessing, and the prediction ability can be improved effectively.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; navel orange; cadmium; moving window partial least square

OCIS codes 300.6365; 070.4790; 140.3440

1 引言

脐橙是柑橘良种,在我国江西、广东、湖北等省份广泛种植。江西省赣州市脐橙的种植面积世界第一,年产量世界第三,是我国最大的脐橙产区。2015年,我国的脐橙总产量为690万吨^[1],然而由于农药化肥的使用、矿产资源的开采及污水灌溉等原因导致部分脐橙园区遭受了不同程度的重金属污染。王学雄等^[2]对赣南脐橙园区的水土流失进行了初步研究,结果表明水土流失伴随着较为严重的重金属污染;贺灵等^[3]在江西省赣州市的赣县、信丰县、寻乌县等地选择了6个典型的脐橙园区,对园区土壤进行测试分析后发现,这6个园区的土壤均遭受了不同程度的重金属污染,而受重金属污染的土壤会影响果树的生长发育,降低脐橙的品质;Cheng等^[4]对信丰县脐橙果园土壤与脐橙果肉中重金属的迁移规律进行研究后发现,当土壤中Cd的质量分数大于 7.3×10^{-6} 时,脐橙果肉中的Cd含量就会存在超标的风险,且Cd的迁移率与土壤的pH值呈负相关。因此,对脐橙中残留重金属的检测具有重要的现实意义。检测农产品重金属元素的传统方法主要是石墨炉原子吸收法(GFAAS)^[5-6]、电感耦合等离子体法(ICP-MS)^[7-8]、阳极溶出伏安法(ASV)^[9-10]等化学检测方法。虽然这些检测方法的准确度高,但需要使用化学试剂对样品进行消解处理,对操作人员的专业程度要求较高,而且检测过程复杂,周期较长,无法实现大批量、大范围的检测要求。此外,在检测过程引入的化学试剂可能会带来次生污染。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种基于全光谱的近似无损的检测技术,其基本原理是将聚焦的高能量脉冲激光作用在样品表面产生等离子体,在等离子体激发与冷却过程中产生原子发射光谱,通过分析元素特征谱线的位置及信号强度获得物质的成分与含量。LIBS技术作为一种新兴的检测技术,具有诸多优点,如快速检测,无需对样品进行复杂的化学前处理,多元素同时检测等^[11-13],已成为光谱分析技术的研究热点之一。但由于受到样品均匀性、系统参数、气体环境、数据处理及分析方法等的影响,LIBS技术在检测稳定性、灵敏度和准确性等方面均存在很大的提升空间。

当样本容量较多时,单变量定标无法满足LIBS定量分析精度的要求。为了提高LIBS定量分析模型的精度,将偏最小二乘(PLS)引入到LIBS定量分析模型中。PLS作为一种多元的线性定量分析方法,已广泛应用于煤炭^[14-15]、冶金^[16-17]、农产品^[18-19]等的LIBS检测分析中。PLS在建模分析过程中以全谱或部分谱线区域作为定量分析的自变量,以待分析元素的含量作为因变量,对光谱强度与元素浓度之间的关系进行拟合,在一定程度上克服了传统外标法与内标法分析模型的缺陷。但PLS定量分析模型也存在一些不足,主要有两方面:1)选取的光谱数据量大,随机性大,这些变量与待分析元素之间可能为弱相关,甚至无关,数据处理难度较大;2)对选取的部分数据过度解释,造成过拟合现象,不能很好地反映全部数据的规律。相关研究表明^[20-21],通过对LIBS原始光谱数据进行前处理与光谱优选,去除噪声信号,筛选出有用的信号,可以提高PLS模型的预测精度。作为一种光谱区间优选方法,移动窗口偏最小二乘(MWPLS)在物质成分的近红外分析中具有较为明显的优势^[22-24],在提高模型预测能力的同时可以减小数据处理量。然而,MWPLS在LIBS分析领域的研究较少。基于此,本课题组在对数据进行前处理的基础上,将MWPLS引入到脐橙中重金属Cd的LIBS研究分析中,并与传统的PLS分析方法进行比较,分析了MWPLS在LIBS检测中的可行性与准确性。

2 材料与方 法

2.1 脐橙样品

实验样品购买于江西省信丰县,为避免脐橙个体差异带来的误差,选取的脐橙表面光滑且大小相近。为

为了验证 LIBS 检测脐橙中重金属元素的可行性及效果,需要在实验室对样品进行污染处理,以获取不同浓度梯度的 Cd 污染样品。将购于天津市永大化学试剂有限公司的氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$,纯度不低于 99%)配制成质量浓度为 $100 \sim 4000 \text{ mg} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 40 个浓度梯度的含 Cd 的水溶液,然后将脐橙放入 500 mL 含 Cd 溶液的烧杯中,浸泡 48 h 后取出,再用去离子水多次冲洗,以减小表面残留液体等对实验结果的影响;待脐橙样品自然风干后,将其置于 LIBS 实验平台上采集光谱数据。为获取样品中 Cd 元素的真实浓度,取 LIBS 击打部位的脐橙果皮,利用原子吸收光谱(AAS)进行检测。

2.2 LIBS 装置及光谱检测

实验用 LIBS 装置见图 1。光源选择 Nimma-200 型固体 Nd:YAG 激光器(北京 Beamtech 公司),输出波长为 1064 nm,重复频率为 $1 \sim 10 \text{ Hz}$,脉宽为 8 ns。激光经 45° 反射镜垂直通过穿孔透镜与焦距为 100 mm 的平凸透镜后,聚焦在样品表面;样品放置于 SC300 型二维旋转平台上,平台以 $20 \text{ mm} \cdot \text{s}^{-1}$ 的速度匀速转动,以保证取样的均匀性。利用聚焦透镜将等离子体发射的强光聚焦于光纤探头,光纤探头与 AvaSpec-2048FT-8RM 型八通道光谱仪相连,该光谱仪的波长范围分别为 $200 \sim 317 \text{ nm}$ 、 $315 \sim 417 \text{ nm}$ 、 $415 \sim 499 \text{ nm}$ 、 $497 \sim 565 \text{ nm}$ 、 $563 \sim 673 \text{ nm}$ 、 $671 \sim 750 \text{ nm}$ 、 $748 \sim 931 \text{ nm}$ 、 $929 \sim 1050 \text{ nm}$ 。用 DG535 延迟发生器(Stanford research systems,美国)为激光器与光谱仪提供精确的外触发信号。为了获得更好的检测效果,实验前优化激光脉冲重复频率、采集延迟时间、激光能量等会对 LIBS 产生较大影响的关键参数,优化后的最佳实验条件为激光脉冲重复频率 2 Hz,激光采集延迟时间 1300 ns,激光能量 130 mJ。

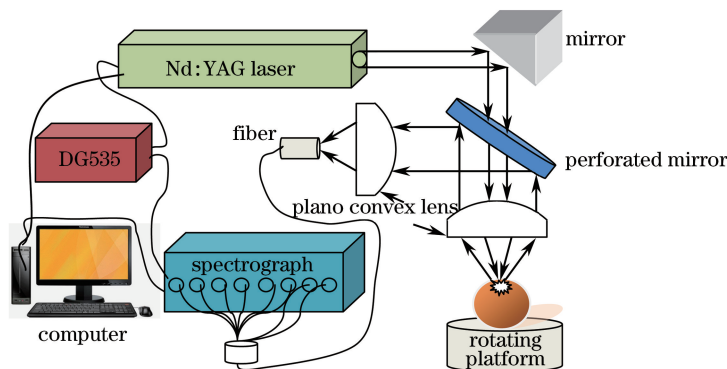


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of LIBS experimental setup

图 2(a)为样品 1 在 $210 \sim 260 \text{ nm}$ 波长范围的 LIBS 谱线信息,可以看到明显的 Cd 特征谱线 Cd(II) 214.44 nm、Cd(II) 226.50 nm 和 Cd(I) 228.80 nm。此外,该波段还含有大量的矿质元素(Fe 与 Si)和较多的噪声信号。图 2(b)为该波段平滑去噪处理后的谱线图,可以看到噪声信号明显减少。其余的样品也有类似的规律。

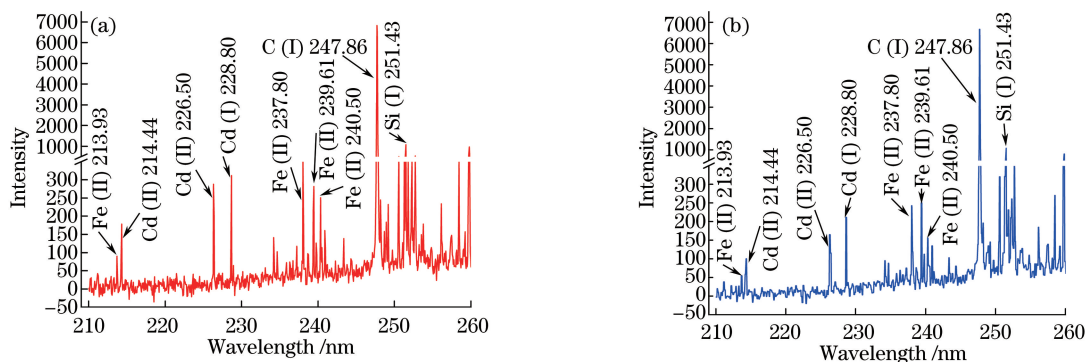


图 2 Cd 污染脐橙样品 1 在 $210 \sim 260 \text{ nm}$ 波长范围的 LIBS 谱线信息。(a)原始光谱;(b)平滑去噪处理后的光谱

Fig. 2 LIBS spectra of sample 1 in wavelength range of 210-260 nm. (a) Original spectrum; (b) spectrum after denoising

2.3 Cd 的真实含量

为了获得脐橙中 Cd 元素的真实含量,以便于后期进行定量分析,取 LIBS 实验后样品击打部位的脐橙果皮,利用 TAS-990 型原子吸收分光光度计(北京普析通用仪器有限公司)进行测量,每个样品测量 3 次,然后取平均值,结果见表 1。可知,实验室污染样品中 Cd 的真实质量分数为 $18.98 \times 10^{-6} \sim 452.3 \times 10^{-6}$ 。

表 1 实验室污染脐橙样品中 Cd 的真实质量分数

Table 1 Real mass fraction of Cd element in contaminative navel orange samples

10^{-6}

Sample No.	Content	Sample No.	Content	Sample No.	Content	Sample No.	Content
1	18.98	11	53.67	21	119.2	31	300.3
2	20.76	12	54.07	22	120.8	32	312.1
3	27.51	13	54.62	23	132.5	33	320.2
4	29.87	14	61.97	24	141.9	34	322.8
5	39.53	15	65.20	24	148.1	35	353.7
6	41.12	16	68.62	26	160.4	36	361.1
7	48.69	17	88.60	27	168.5	37	390.1
8	49.00	18	96.33	28	201.3	38	400.1
9	50.91	19	103.2	29	210.6	39	404.6
10	51.06	20	104.9	30	212.7	40	452.3

3 结果与分析

PLS 作为一种多变量回归分析模型,有效克服了多变量之间的多重共线性关系,因而得到了广泛应用。PLS 算法在 LIBS 建模分析中也有广泛应用,但是由于选取 LIBS 光谱特征值为分析自变量,数据较多,存在随机性与盲目性,且在找寻自变量与因变量关系时易造成过度解释的现象,不能正确反映局部样本与整体样本之间的关系。基于此,对 PLS 与改进后的 MWPLS 这两种方法进行了比较,并对脐橙中的 Cd 元素进行预测。选取其中的 30 个样本作为定标集(30 个样本包含含量的最低值与最高值),建立分析模型;其余 10 个样本作为验证集,用于验证模型的准确性。

3.1 PLS 建模分析

将 210~260 nm 波长范围内的所有谱线信息作为自变量,脐橙中 Cd 元素的真实含量作为因变量,建立 PLS 模型。在 PLS 建模前,分别采用标准归一化(SNV)、一阶导数(FD)、二阶导数(SD)、中心化处理(Center)和多元散射校正(MSC)等 5 种方法对光谱进行数据预处理。表 2 表明,在 SNV、FD、SD、Center 和 MSC 等 5 种数据预处理方法下,PLS 模型的定标集决定系数(R_c)、交叉验证均方根误差(RMSECV)、验证集决定系数(R_v)和验证集均方根误差(RMSEP)等 4 个评价参数相近。进一步比较验证集的预测相对误差,由图 3 可知,在 SNV、FD、SD、Center 和 MSC 等 5 种数据预处理方法下预测的平均相对误差分别为 13.99%,13.19%,12.50%,12.26%,11.70%。综合比较后可知,MSC 预处理的 PLS 模型效果较好,验证集中 10 个样本的预测结果与真实含量之间的平均相对误差较低,但仍有 6 个样本的预测相对误差在 10% 以上,无法满足预测精度的要求。

表 2 PLS 建模结果

Table 2 Results of PLS model

Pretreatment method	Principal component	R_c	RMSECV / 10^{-6}	R_v	RMSEP / 10^{-6}
Untreated	6	0.9682	40.24	0.9833	25.63
SNV	5	0.9810	28.43	0.9871	21.75
FD	5	0.9546	39.58	0.9850	25.08
SD	8	0.9615	37.16	0.9854	22.30
Center	9	0.9582	38.52	0.9893	21.08
MSC	5	0.9788	28.31	0.9877	21.29

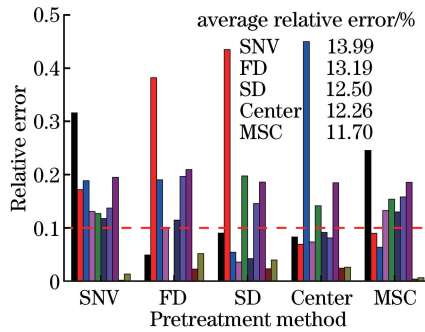


图3 PLS模型10个验证集样本的预测结果与真实含量的相对误差

Fig. 3 Relative error between predictive and real contents in 10 samples in validation set by PLS model

3.2 MWPLS 模型分析

3.2.1 MWPLS 模型的基本原理

MWPLS是在PLS模型的基础上进行波段优选,将一个窗口沿着自变量波长轴连续移动,每移动一个波长点,建立一个PLS模型,根据交叉验证均方根误差的大小确定最佳主成分数。改变移动窗口的宽度,可以得到一系列交叉验证均方根误差与主因子数,据此选择与待测成分高度相关的波长区间。本次工作设定的波长宽度为31~71个波长点,间隔为10个波长点。

3.2.2 MWPLS 建模分析

对前期PLS建模选取的光谱信息进行优选,以窗口宽度为10选取31~71波长点数的5个区间,结合5种不同的预处理方法分别建模。表3为5种预处理方法下根据相关系数与预测均方根误差选择的最佳建模效果。

表3 MWPLS模型波段优选及模型评价

Table 3 Spectral band selection and evaluation of MWPLS model

Pretreatment method	Window width	Wavelength /nm	Principal component	R_c	RMSECV / 10^{-6}	R_v	RMSEP / 10^{-6}
Untreated	51	219.20-222.48	4	0.9893	18.80	0.9883	20.07
SNV	31	219.99-221.89	7	0.9946	13.33	0.9954	15.74
FD	61	218.61-222.55	12	0.9944	13.63	0.9953	15.10
SD	71	217.95-222.55	20	0.9950	12.93	0.9905	20.22
Center	51	219.20-222.48	7	0.9947	13.26	0.9948	16.12
MSC	61	218.15-222.09	7	0.9943	14.18	0.9960	14.98

从表3可以看出,将表中的定标集决定系数、交叉验证均方根误差、验证集决定系数和验证集均方根误差作为评价指标并不能很好地比较出5种预处理方法在MWPLS模型分析中的优劣,因此还需比较其他参数指标。图4(a)为5种预处理方法对应5个窗口宽度下验证集样品真实含量与预测结果的平均相对误差。结合表3与图4(a)可知,在表3优选的最佳模型条件下,对应图4(a)中的平均相对误差也最小。图4(b)~(f)为在SNV、FD、SD、Center、MSC等5种预处理方法下,验证集10个样品中Cd元素的真实含量与预测结果之间的相对误差。

由图4(b)~(f)可知,一阶导数预处理后的MWPLS模型的平均相对误差最小,为7.43%,且10个预测样品除5号样品预测结果的相对误差较大外,其余样品预测结果的相对误差均在10%以下;其他4种预处理方法均至少有4个样本预测结果的相对误差在10%以上,预测误差较大。以上说明在一阶导数数据预处理条件下,MWPLS优选窗口宽度为61时,可以满足预测精度的要求。

3.2.3 显著性检验

为了验证采用LIBS结合MWPLS的方法对脐橙中Cd元素检测的方法与AAS检测方法有无显著性差异,将AAS检测的Cd元素的真实含量与最佳模型条件下的Cd预测结果进行 t 配对检验,成对样本的 t 检验结果见表4。

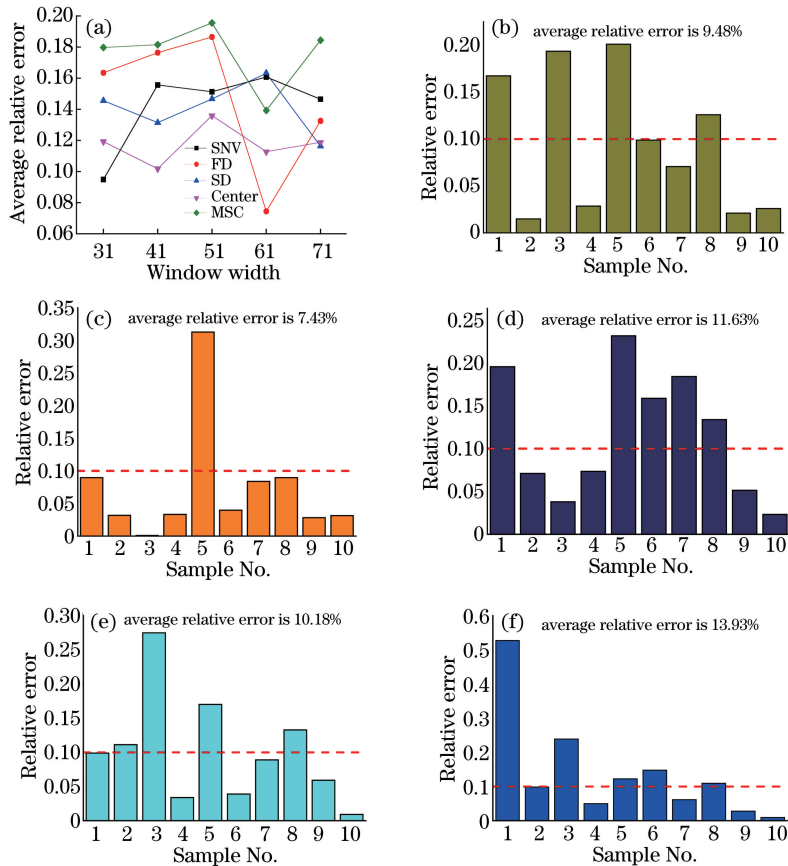


图4 MWPLS模型验证集10个样本预测结果的相对误差。(a)平均相对误差;(b)SNV预处理方法下的相对误差;(c)FD预处理方法下的相对误差;(d)SD预处理方法下的相对误差;(e)Center预处理方法下的相对误差;(f)MSC预处理方法下的相对误差

Fig. 4 Relative error from 10 samples in validation set by MWPLS. (a) Average relative error; (b) relative error of SNV method; (c) relative error of FD method; (d) relative error of SD method; (e) relative error of Center method; (f) relative error of MSC method

表4 成对样本 t 检验结果

Table 4 Paired-sample t -test results

Mean value	Standard deviation	Standard error of mean	Confidence intervals (95%)		t	DF	Sig.
			Lower limit	Upper limit			
7.148	14.02	4.435	-2.885	17.18	1.612	9	0.142

检验结果显示,真实含量与预测结果的 Person 相关系数为 0.995, p (显著性检验评价指标) <0.01 ,说明这两个量之间显著相关。由表4可知,自由度(DF)为9,真实值与预测值的均值差异为7.148,两组数据间相似度大小 $t=1.612$,差异性显著的检验值(Sig.)=0.142,未达到0.05的显著水平,因此真实值与预测值的均值无明显差异。此外,95%置信区间为 $[-2.885, 17.18]$,包含0值,表示均值差异与0没有显著不同,也说明真实值与预测值的均值无明显差异。结果表明真实值与预测值有显著相关性,均值无显著差异,说明 LIBS 结合 MWPLS 的方法可用于脐橙中 Cd 元素的检测。

4 结 论

采用 LIBS 技术采集了经实验室 Cd 污染的脐橙的光谱信息,利用 AAS 法检测脐橙中 Cd 的真实含量;采用传统的 PLS 全谱建模,模型结果不能满足分析精度的要求;然后采用 MWPLS 优选与待测量高度相关的光谱区域,通过设置 MWPLS 的窗口宽度并结合不同的光谱预处理方法优选光谱信息区间,对筛选的光谱预处理方法与最佳光谱区域进行 PLS 建模。结果显示, MWPLS 筛选波段所建立的 PLS 模型的决策系

数、预测均方根误差、预测相对误差等几个关键评价参数均优于 PLS 全谱模型的。说明采用 MWPLS 优选的 LIBS 光谱可以用于脐橙中 Cd 元素的检测,这在提高模型精度的同时,也简化了模型变量的个数(建模数据点由 320 个降低到 61 个),同时也说明 LIBS 结合合适的数据处理与分析方法可以用于脐橙中重金属 Cd 元素的定量分析。

参 考 文 献

- [1] Chen Yayan, Li Yuerong. Comparative analysis on export competitiveness of navel orange among Jiangxi, Guangxi, Guangdong, Fujian and Yunnan[J]. Guangdong Agricultural Sciences, 2016, 43(6): 187-192.
陈亚艳, 李越荣. 江西与桂粤闽滇脐橙出口竞争力比较研究[J]. 广东农业科学, 2016, 43(6): 187-192.
- [2] Wang Xuexiong, Gu Zhanying, Huang Qi. Preliminary research on soil erosion and derived non-point pollution of navel orange orchard[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2015, 35(5): 74-77.
王学雄, 谷战英, 黄 齐. 赣南脐橙园水土流失面源污染的初步研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2015, 35(5): 74-77.
- [3] He Ling, Zeng Daoming, Wei Hualing, *et al.* Evaluating heavy metals of navel orange orchard soil in Gannan area[J]. Hubei Agricultural Sciences, 2014, 53(2): 292-297.
贺 灵, 曾道明, 魏华玲, 等. 赣南脐橙种植区典型果园土壤重金属元素评价[J]. 湖北农业科学, 2014, 53(2): 292-297.
- [4] Cheng J, Ding C, Li X, *et al.* Heavy metals in navel orange orchards of Xinfeng county and their transfer from soils to navel oranges[J]. Ecotoxicology & Environmental Safety, 2015, 122: 153-158.
- [5] Kasa E, Contin M, Gjoka F. Accumulation of heavy metals in vegetables from agricultural soils[J]. Albanian Journal of Agricultural Sciences, 2015, 14(2): 169-175.
- [6] Matsumiya H, Kato T, Hiraide M. Ionic liquid-based extraction followed by graphite-furnace atomic absorption spectrometry for the determination of trace heavy metals in high-purity iron metal[J]. Talanta, 2014, 119: 505-508.
- [7] Habte G, Ji Y C, Nho E Y, *et al.* Determination of toxic heavy metal levels in commonly consumed species of shrimp and shellfish using ICP-MS/OES[J]. Food Science & Biotechnology, 2015, 24(1): 373-378.
- [8] Lu T, Yuan H, Wang Y, *et al.* Characteristic of heavy metals in biochar derived from sewage sludge[J]. Journal of Material Cycles & Waste Management, 2016, 18(4): 725-733.
- [9] Li N, Zhang D, Zhang Q, *et al.* Combining localized surface plasmon resonance with anodic stripping voltammetry for heavy metal ion detection[J]. Sensors & Actuators B: Chemical, 2016, 231: 349-356.
- [10] Rosolina S M, Chambers J Q, Lee C W, *et al.* Direct determination of cadmium and lead in pharmaceutical ingredients using anodic stripping voltammetry in aqueous and DMSO/water solutions[J]. Analytica Chimica Acta, 2015, 893: 25-33.
- [11] Chen Jinzhong, Wang Jing, Song Guangju, *et al.* Recent development and application of laser induced breakdown spectroscopy[J]. Science China Press, 2016, 61(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, 61(10):1086-1098.
- [12] Zheng P C, Liu H D, Wang J M, *et al.* Online mercury determination by laser-induced breakdown spectroscopy with assistance of solution cathode glow discharge[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2014, 30(4): 867-874.
- [13] Zhao X, Li N, Lin M L, *et al.* Validation of the solidifying soil process using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Optics & Laser Technology, 2016, 83: 13-15.
- [14] Bai Kaijie, Yao Shunchun, Lu Jidong, *et al.* Study of particle size effect and its correction method by direct measure of particle flow laser induced breakdown spectroscopy[J]. Acta Optica Sinica, 2016, 36(12): 1214005.
白凯杰, 姚顺春, 陆继东, 等. 激光诱导击穿光谱直接测量颗粒流的粒径效应及其修正方法研究[J]. 光学学报, 2016, 36(12): 1214005.
- [15] Hou Z Y, Wang Z, Yuan T B, *et al.* A hybrid quantification model and its application for coal analysis using laser induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31(3): 722-736.
- [16] 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.

- [17] Cong Zhibo, Sun Lanxiang, Xin Yong, *et al.* Quantitative analysis of alloy steel based on laser induced breakdown spectroscopy with partial least squares method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(2): 542-547.
丛智博, 孙兰香, 辛 勇, 等. 基于激光诱导击穿光谱的合金钢组分偏最小二乘法定量分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(2): 542-547.
- [18] Huang L, Yao M Y, Lin J L, *et al.* Determination of cadmium in Gannan navel orange using laser-induced breakdown spectroscopy coupled with partial least squares calibration model[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2014, 80(6): 957-96.
- [19] Liu Shanshan, Lin Sihan, Zhang Jun, *et al.* Quantitative analysis of copper in pig feed by single pulse laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(5): 053002.
刘珊珊, 林思寒, 张 俊, 等. 单脉冲激光诱导击穿光谱定量分析猪饲料中铜元素含量[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(5): 053002.
- [20] Gonca B, Banu S, Kemal E E, *et al.* Determination of Ca addition to the wheat flour by using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. *European Food Research and Technology*, 2016, 242(10): 1685-1692.
- [21] Chen Tianbing, Liu Muhua, Huang Lin, *et al.* Effects of different pretreatment method on laser-induced breakdown spectroscopy measurement of Pb in pork[J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 2016, 44(7): 1029-1034.
陈添兵, 刘木华, 黄 林, 等. 不同光谱预处理对激光诱导击穿光谱检测猪肉中铅含量的影响[J]. *分析化学*, 2016, 44(7): 1029-1034.
- [22] Li Y, Guo M, Shi X, *et al.* Online near-infrared analysis coupled with MWPLS and SiPLS models for the multi-ingredient and multi-phase extraction of licorice (Gancao)[J]. *Chinese Medicine*, 2015, 10: 38.
- [23] Shi Zhijia, Li Pengfei, Lü Yu, *et al.* Region optimization in FT-NIR spectroscopy for determination of MDA in lard with moving window partial least squares[J]. *Journal of Chinese Institute of Food Science and Technology*, 2014, 14(11): 207-213.
史智佳, 李鹏飞, 吕 玉, 等. 移动窗口偏最小二乘法优选猪油丙二醛近红外光谱波段[J]. *中国食品学报*, 2014, 14(11): 207-213.
- [24] Pan X, Li Y, Wu Z, *et al.* A online NIR sensor for the pilot-scale extraction process in *Fructus aurantii* coupled with single and ensemble methods[J]. *Sensors*, 2015, 15(4): 8749-8763.