

利用激光诱导击穿光谱技术探测 大气颗粒物中的 Pb 元素

张启航¹, 刘玉柱^{1,2,*}, 祝若松¹, 金峰³, 周冯斌¹, 尹文怡¹

¹江苏省大气海洋光电探测重点实验室(南京信息工程大学), 南京 210044;

²江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏 南京 210044;

³Advanced Technology Core, Baylor College of Medicine, 德克萨斯 休斯顿 77030, USA

摘要 大气颗粒物中的重金属对人体健康具有巨大危害,对其中的重金属元素进行快速检测具有重要意义。利用激光诱导击穿光谱技术对大气颗粒物样品中的重金属元素进行快速分析,结果显示在大气颗粒物样品中含有 Na、Al、Si、Cu、Mg、Fe 等元素。以 Ca 元素为参考元素,采用内标法对大气颗粒物中的 Pb 元素进行定量分析,通过拟合得到定标曲线,计算出 Pb 元素的检出限为 34.3×10^{-6} 。分析了 Pb 元素的等离子体温度、电子数密度等相关特性。实验结果验证了 LIBS 技术用于大气颗粒物中重金属元素定性定量分析的可行性,为监测大气颗粒物重金属污染提供了实验依据。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 大气光学; 颗粒物; 重金属; 定量分析

中图分类号 O433.54

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.123002

Detection of Pb in Atmospheric Particulates with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Technique

Zhang Qihang¹, Liu Yuzhu^{1,2,*}, Zhu Ruosong¹, Jin Feng³, Zhou Fengbin¹, Yin Wenyi¹

¹Jiangsu Key Laboratory for Optoelectronic Detection of Atmosphere and Ocean (Nanjing University of Information Science & Technology), Nanjing, Jiangsu 210044, China;

²Jiangsu Collaborative Innovation Center on Atmospheric Environment and Equipment Technology (CICAEET), Nanjing, Jiangsu 210044, China;

³Advanced Technology Core, Baylor College of Medicine, Houston, Texas 77030, USA

Abstract The heavy metal in atmospheric particulates has great harm to human health, and the rapid detection of heavy metal elements therein is important. The laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is applied to the rapid elemental analysis of atmospheric particulates, and the results show that atmospheric particulates contain Na, Al, Si, Cu, Mg, Fe and other elements. Taking Ca element as the reference element, we use the internal standard method to quantitatively analyze Pb element in the atmospheric particles. The calibration curve is obtained by fitting, and it is calculated that the limit of detection of Pb element is 34.3×10^{-6} . Besides, the plasma temperature and electron number density of Pb element are calculated. The experimental results verify the feasibility of LIBS for the qualitative and quantitative analysis of heavy metal elements in atmospheric particulates and provide experimental evidence for monitoring atmospheric heavy metal pollution.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; atmosphere optics; particles; heavy metal; quantitative analysis

OCIS codes 300.6170; 300.6365; 350.5400

收稿日期: 2018-06-08; 修回日期: 2018-06-23; 录用日期: 2018-07-03

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0212700)、国家自然科学基金(11304157)、江苏省“六大人才高峰”高层次人才项目(2015-JNHB-011)、南京信息工程大学大学生实践创新训练计划项目(201810300033Z)

* E-mail: yuzhu.liu@gmail.com

1 引言

形成雾霾天气的主要“元凶”是空气中漂浮的颗粒物,这些颗粒物中存在大量重金属元素^[1],这些重金属元素一旦通过呼吸进入人体,就会对人体产生严重的毒性和致癌作用^[2-3],造成呼吸系统、心血管系统、生殖系统等多系统病变。更为严重的是,这些重金属污染物还具有不可降解性,能够在动植物体内积累,通过食物链逐步富集,一旦被人类食用,就可能对人体造成巨大危害。

鉴于大气颗粒物中重金属污染物的巨大危害,对它的治理已刻不容缓。而在对重金属污染治理之前,必须要实现对颗粒物中重金属污染物组成的实时监测。目前,检测手段主要是原子吸收光谱(AAS)、电感耦合等离子体光谱(ICP-AES)、原子荧光光谱法(AFS)等方法^[4]。但是,这些检测手段存在检测周期长或者检测元素单一等诸多弊端^[5],不能实现对重金属污染物的实时快速监测。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是上世纪60年代兴起的一种检测物质元素的方法,可应用于分析固体^[6-11]、液体^[12-15]、气体^[16-18]和气溶胶^[19-20]中的元素。该技术将一束高功率的脉冲激光聚焦在待测样品表面,使样品产生高温等离子体,等离子体中具有因吸收能量而处于激发态的高能原子和离子,当这些粒子由高能态跃迁回低能态时,就会发出与样品组成元素相关的特征谱线,通过光谱仪收集并分析特征谱线就可以实现元素检测的目的。与现有的其他检测手段相比,LIBS技术具有操作简便、检测时间短、运行成本低、多元素检测和无接触等优点,因此,它能够实现对大气颗粒物中重金属污染物的在线快速检测。

目前,利用LIBS技术检测大气颗粒物中重金属元素的研究工作还比较少。Radziemski等^[21]采用LIBS技术对气溶胶中的汞、镉、锌等金属元素进行了分析,Neuhauser等^[22]开展了LIBS技术在气溶胶颗粒物在线检测方面的研究,Liu等^[23]利用原位相选择性激光诱导击穿光谱技术对纳米气溶胶颗粒进行了研究,Williams等^[24]利用LIBS技术对雾化气溶胶中铈和钆的浓度进行了定量分析,Redoglio等^[25]研究了气溶胶颗粒物中铅元素的定量检测。以上大多研究的对象是模拟产生的气溶胶颗粒物,并非真实环境中的大气颗粒物。本文将LIBS技术应用到实时采集的大气颗粒物上来定性和定量分析其所含重金属元素的组成,为大气颗粒

物重金属污染的治理提供实验依据以及技术支撑。

2 实验部分

2.1 实验样品

实验所用大气颗粒物样品是通过抽气机收集的气溶胶,所用滤膜为石英滤膜(滤除孔径为 $1\ \mu\text{m}$),大气颗粒物样品如图1所示。采样地点为江苏省南京市浦口区宁六路219号南京信息工程大学(32.20421°N , 118.72057°E)文德楼顶,采样时间为2017年11月22日13时05分至11月23日13时05分,采样流量为 $300\ \text{L}/\text{min}$ 。采集样品时天气状况为晴,气温为 $14\ ^\circ\text{C}$,气压为 $102.4\ \text{kPa}$,相对湿度为 47% ,风向为东北,风速为 $1.6\ \text{m}/\text{s}$,能见度为 $4.8\ \text{km}$ 。采集的大气颗粒物样品采用锡纸包裹,在 $-24\ ^\circ\text{C}$ 环境下保存。

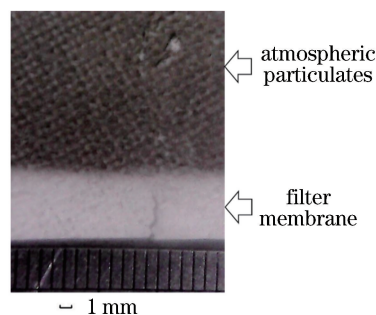


图1 大气颗粒物样品

Fig. 1 Atmospheric particulates

2.2 实验装置

本实验所用实验装置如图2所示,主要由激光器(Continuum公司Nd:YAG脉冲激光器,实验所用单脉冲能量为 $100\ \text{mJ}$,激光波长为 $1064\ \text{nm}$,重复频率为 $5\ \text{Hz}$)、光谱仪(AVANTES公司生产的Avaspec ULSi 2048 series光纤光谱仪,光谱检测范围为 $200\sim 870\ \text{nm}$,光谱分辨率 $<0.03\ \text{nm}$,光谱积分时间为 $2\ \text{ms}$)、聚焦透镜($f=150\ \text{mm}$)、触发装置(检测时间延迟为 $1.5\ \mu\text{s}$)、载物平台和分析系统组成。激光通过透镜垂直聚焦在待测样品表面,在样品表面激发出高温等离子体,粒子跃迁时产生的辐射光由光纤探头收集(收集角度约为 $0.08\pi\ \text{sr}$),然后经光纤耦合到光谱仪中记录光谱数据。平台不断移动,以减小大气颗粒物受脉冲激光轰击后四处喷溅对光谱信号的影响。

3 实验结果与分析

3.1 大气颗粒物LIBS光谱与定性分析

对收集的大气颗粒物样品进行LIBS测试,得

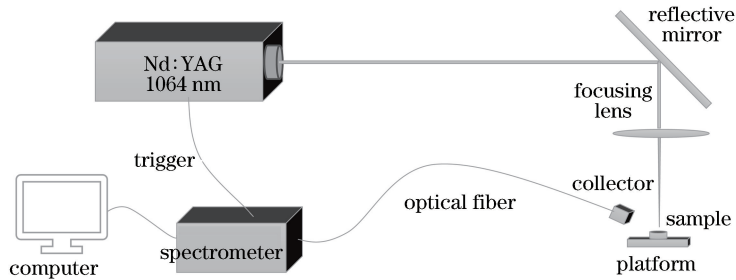


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic of experimental setup

到其 LIBS 光谱。因为光谱仪采集的光谱数据存在波长漂移现象,因此需要对采集到的光谱进行波长校准。采用多种元素单质进行参照实验,将元素单质的 LIBS 光谱与美国国家标准与技术研究院 (NIST) 数据库中的特征谱线进行比对,对不同波段的波长漂移进行校准。

在校准后的光谱中,对 200~600 nm 波段内的主要谱线进行元素标定,对于其中因可标定元素的

相关谱线波长过于接近而难以确定对应元素种类的特征谱线,将大气颗粒物的 LIBS 光谱与各元素单质的 LIBS 光谱进行比对,进而确定特征谱线对应的元素,最后与 NIST 数据库进行比对,以确定对应的元素谱线及其精确波长。特征谱线的标定结果如图 3 所示。从图 3 中的元素标定结果可以看出,利用 LIBS 技术可以在大气颗粒物样品中检测到 Na、Al、Si、Cu、Mg、Fe 等元素。

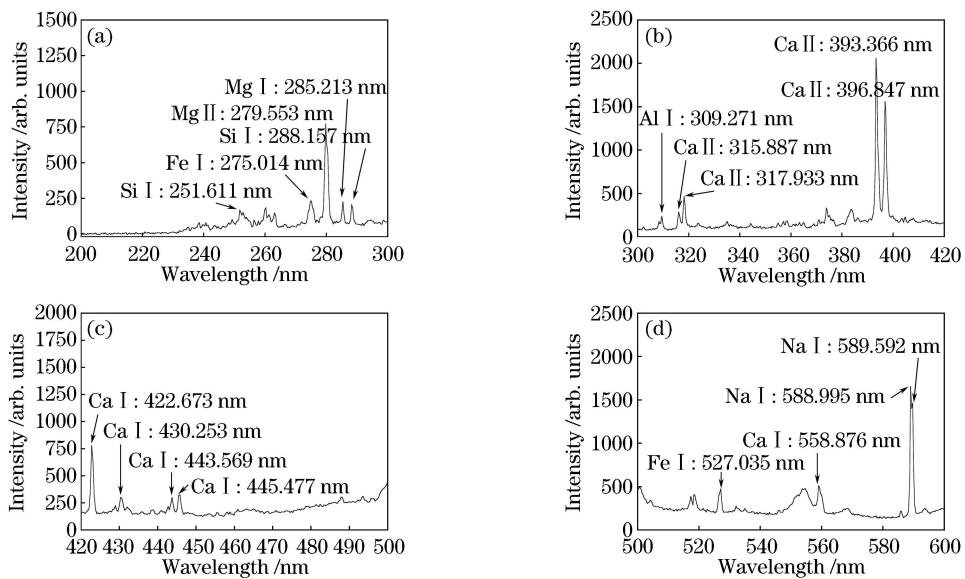


图 3 大气颗粒物在 200~600 nm 波段的 LIBS 光谱。(a) 200~300 nm;(b) 300~420 nm;(c) 420~500 nm;(d) 500~600 nm

Fig. 3 LIBS spectra of atmospheric particulates at bands of 200-600 nm. (a) 200~300 nm; (b) 300~420 nm;

(c) 420~500 nm; (d) 500~600 nm

3.2 Pb 元素的定量分析

对于大气颗粒物中的重金属元素污染检测而言,仅进行定性分析远远不够,需要对重金属元素的含量进行定标。本研究以 Pb 元素为例,定量分析大气颗粒物中 Pb 元素的含量,进一步验证采用 LIBS 技术探测大气颗粒物中重金属元素含量的可行性。

目前,将 LIBS 技术用于待测样品中目标元素

的定量分析时,普遍采用的方法是根据元素含量与相应特征谱线强度的对应关系得到定标曲线。根据定标曲线,便可由谱线强度计算出待测样品中的定标元素含量。

为了得到 Pb 元素的定标曲线,将大气颗粒物样品平均分成 5 份,在每一份中滴入定量的 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb} \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 溶液,再放入烘箱中在 40 °C 低温下烘干。经计算,这 5 份样品中铅的质量

分数分别为 50×10^{-6} 、 100×10^{-6} 、 200×10^{-6} 、 400×10^{-6} 、 1000×10^{-6} 。通过实验可以得到各样品的 LIBS 光谱,以铅质量分数为 1000×10^{-6} 的样品为例,其 LIBS 光谱与原始大气颗粒物、纯铅块的光谱如图 4 所示。通过比较原始颗粒物样品与含铅质量分数为 1000×10^{-6} 的样品的光谱可以看出:与前

者相比,后者的光谱中多出了 5 条特征谱线。再将含铅质量分数为 1000×10^{-6} 的样品的光谱与纯铅块的光谱进行比较,可以确定这 5 条谱线都是属于 Pb 元素的特征谱线(357.272, 363.956, 368.346, 373.993, 405.781 nm)。利用这 5 条 Pb 元素的特征谱线可以完成 Pb 元素的定量分析。

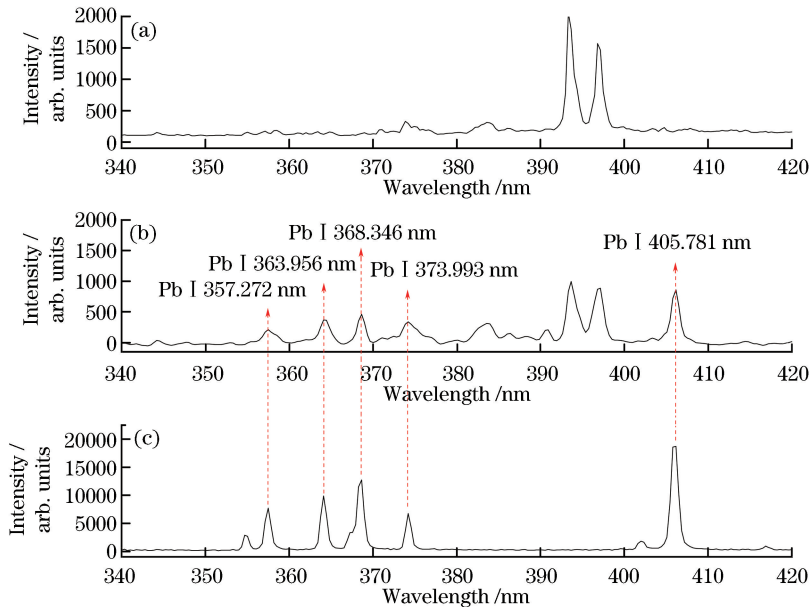


图 4 不同样品在 340~420 nm 波段的 LIBS 光谱。(a)原始大气颗粒物样品;(b)铅质量分数为 1000×10^{-6} 的大气颗粒物样品;(c)纯铅块

Fig. 4 LIBS spectra of different samples at band of 340-420 nm. (a) Ordinary atmospheric particulates sample; (b) atmospheric particulates sample with mass fraction of 1000×10^{-6} Pb; (c) pure Pb

文中定量分析的依据是 Lomakin-Scheibe 公式:

$$I = aC^b, \quad (1)$$

式中: I 为谱线的观察强度; a 为实验常数; C 为目标元素的浓度; b 为自吸收系数。如果忽略自吸收,可认为 $b=1$ 。因此,式(1)可以改写为

$$I_{\text{Pb}} = aC_{\text{Pb}}. \quad (2)$$

然而,在不同次实验之间,实验常数 a 无法保证完全相同,而利用内标法便可以消除实验常数 a 的波动对定标效果的影响。在选取参考谱线时,鉴于 Ca II 393.366 nm 谱线为共振谱线(跃迁下能级为基态的辐射光谱),辐射强度和灵敏度高,而且该谱线与上述 Pb 元素特征谱线波长比较靠近,处于光谱仪的同一通道上,探测效率、噪声干扰相差不大;此外,由于样品来自于同一份大气颗粒物样品,可以认为这些样品中的 Ca 含量是相同的。因此,选择 Ca II 393.366 nm 作为参考谱线,并可将上述方程改写为

$$I_{\text{Pb}}/I_{\text{Ca}} = \frac{a_{\text{Pb}}C_{\text{Pb}}}{a_{\text{Ca}}C_{\text{Ca}}}. \quad (3)$$

(3)式可以进一步简化为

$$I^* = AC, \quad (4)$$

式中: I^* 为 Pb 元素特征谱线的相对强度; A 为常数, $A = a_{\text{Pb}}/(a_{\text{Ca}}C_{\text{Ca}})$; C 为大气颗粒物中铅的质量分数。文中参与定标的 Pb 元素的特征谱线共有 5 条,将这 5 条谱线相对强度的累加记作 Pb 元素谱线的相对强度 I_{Σ}^* ,以 I_{Σ}^* 为纵坐标,以 Pb 的质量分数 C 为横坐标,拟合得到定标曲线,如图 5 所示。样本点的线性相关系数 R^2 为 0.9918, Pb 的质量分数与特征谱线相对强度具有较好的线性关系。根据所得 Pb 元素的定标曲线就可以通过 LIBS 实验得到收集的大气颗粒物中的 Pb 元素的含量,而由实时空气中 PM_{10} 或者 $\text{PM}_{2.5}$ 的浓度便可进一步得知大气中 Pb 的含量。

3.3 Pb 元素检出限

LIBS 光谱中的背景光会干扰特征谱线的识别

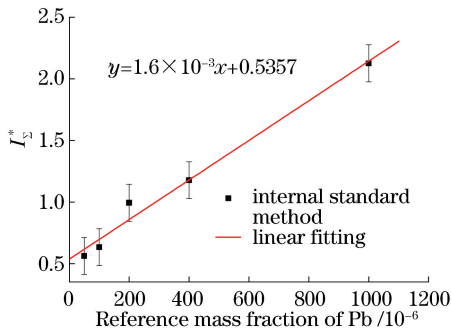


图5 大气颗粒物中Pb元素的定标曲线

Fig. 5 Calibration curve for Pb in the atmospheric particulates

与元素含量的标定,当元素含量过低时,特征谱线的强度可能与背景光强度相当而无法标定。本实验采用滤膜富集大气颗粒物,样品的LIBS光谱噪声较大,有可能会影响含量较低时铅元素的定量分析,因此,需要计算定标曲线的检出限(LOD),以得到Pb元素定量分析的范围。LIBS的检出限可表示为

$$\alpha_{\text{LOD}} = 3\sigma/k, \quad (5)$$

式中: σ 为背景光强度的标准差值,因为定标曲线是采用内标法得到的,故以背景光相对于参考谱线Ca II 393.366 nm的相对强度计算得到标准差 σ ; k 为定标曲线的斜率。用于铅元素含量定标的5条谱线主要分布在350~405 nm波段,故选择其附近包含其余元素谱线较少的320~340 nm波段光谱作为背景光,由(5)式计算得到大气颗粒物中Pb元素的检出限为 34.3×10^{-6} 。

3.4 局域热平衡态判定

LIBS定量分析的理论依据是特征谱线的强度与待测样品中元素的浓度近似成线性关系,其前提是等离子体区域满足局域热平衡(LTE)态,粒子分布满足Boltzmann分布。因此需要确定实验中的等离子体处于LTE态后才可以验证定量分析的可行性。目前,常用的方法是计算等离子体的温度与电子密度,然后利用McWhirter准则来判定等离子体是否处于LTE态^[26]。MiWhirter准则为

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} \times T^{\frac{1}{2}} \times (\Delta E)^3, \quad (6)$$

式中: n_e 为等离子体的电子数密度; T 为等离子体温度; ΔE 为所选相关元素相邻能级的最大能量间隔。由(6)式可以看出,McWhirter准则给出了一个电子密度阈值,只有满足该阈值条件的光谱才为有效光谱。

3.4.1 等离子体温度

当等离子体满足LTE时,等离子体的温度可以

通过Boltzmann直线法计算得到;若等离子体满足LTE条件且是光学薄的,那么应满足Saha-Boltzmann方程

$$\ln\left(\frac{I_{ij}\lambda}{A_{ij}g_k}\right) = -\frac{1}{K_B T}E + \ln\left[\frac{hcN^s}{U^s(T)}\right], \quad (7)$$

式中: λ 和 I_{ij} 分别为特征谱线的波长和强度; A_{ij} 为原子或离子的跃迁几率; g_k 为跃迁上能级的统计权重; K_B 为Boltzmann常数; T 为等离子体的温度; E 为电子或离子跃迁到上能级的激发能; h 、 c 分别为Planck常数和真空中的光速; N^s 为电子数密度; $U^s(T)$ 为电子或离子的配分函数。

选取Pb质量分数为 1000×10^{-6} 的大气颗粒物样品,根据其LIBS光谱中Pb元素的5条特征谱线的波长 λ 和强度 I_{ij} ,以及在美国国家标准与技术研究院(NIST)原子标准数据库中查询得到的跃迁几率 A_{ij} 、跃迁到上能级的统计权重 g_k 和跃迁到上能级的激发能 E ,通过线性回归的方法得到(7)式中直线的斜率,从而可求得等离子体的温度 T 。令 E 作为横轴, $\ln[I_{ij}\lambda/(A_{ij}g_k)]$ 作为纵轴,拟合得到Saha-Boltzmann图,如图6所示,拟合得到的直线斜率 $-1/(K_B T)$ 为 -0.92907 。经计算得到实验中的等离子体温度为12492 K。

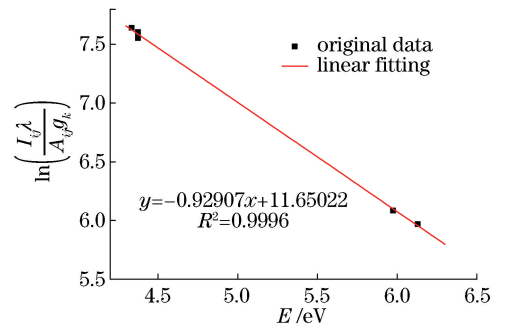


图6 Pb谱线拟合的Saha-Boltzmann图

Fig. 6 Saha-Boltzmann plot of Pb lines

3.4.2 电子数密度

测定等离子体中电子数密度的常用方法是Stark谱线展宽法。在LIBS等离子体光谱中,谱线的展宽机制包括自然展宽、多普勒展宽、Stark展宽等。但在对待测样品进行LIBS检测时光谱的采集一般是在局域阶段进行的,对展宽贡献最大的是Stark展宽^[27]。Stark展宽是指原子或离子因受到周围静电场作用而出现的谱线展宽,因而其与等离子体中的带电粒子数密度有关。谱线的半峰全宽 $\omega_{1/2}$ 与电子数密度 n_e 的关系为

$$\omega_{1/2} \approx 2\omega \frac{n_e}{10^{16}}, \quad (8)$$

式中: n_e 为电子数密度; ω 为碰撞展宽系数。选取 405.781 nm 谱线,通过洛伦兹拟合得到其半峰全宽的均值为 0.3045 nm,根据式(8)可计算得到电子数密度为 $1.79 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

在实验中所用的 5 条 Pb 元素特征谱线中,最大能级差为 3.4693 eV,等离子体温度为 12492 K,故由(6)式可计算出电子数密度的阈值为 $7.4673 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$,因此实验中的等离子体满足 McWhirter 判定准则,实验中的等离子体处于 LTE 态,获得的光谱为有效光谱。

4 结 论

利用激光诱导击穿光谱技术对自行收集的大气颗粒物样品进行元素分析,经过与标准物质的光谱比对后可以发现其中含有 Mg、Cu、Al 等金属元素。然后收集含 Pb 元素的颗粒物样品,以实现大气颗粒物中 Pb 元素的定量分析选定 5 条 Pb 元素的特征谱线,以 Ca 元素为参考元素,通过内标法得到定标曲线,线性相关系数为 0.9918。通过计算得到 LIBS 对于 Pb 元素的检出限为 34.3×10^{-5} 。根据 Boltzmann 直线法对 5 条 Pb 元素的特征谱线进行线性拟合得到实验中等离子体的温度为 12492 K,以 405.781 nm 谱线进行洛伦兹拟合得到等离子体中的电子数密度为 $1.79 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。根据 McWhirter 准则验证了等离子体处于 LTE 态。通过对大气颗粒物样品组成元素的定性定量分析验证了 LIBS 技术用于大气颗粒物中 Pb 元素分析的可行性,该技术有望推广至其他重金属元素的分析,为监测大气颗粒物中的重金属污染提供一种便捷快速的光学探测手段。

参 考 文 献

- [1] Tan J H, Duan J C. Heavy metals in aerosol in China: pollution, sources, and control strategies[J]. Journal of Graduate University of Chinese Academy of Sciences, 2013, 30(2): 145-155.
谭吉华, 段菁春. 中国大气颗粒物重金属污染、来源及控制建议[J]. 中国科学院研究生院学报, 2013, 30(2): 145-155
- [2] Hu X, Zhang Y, Ding Z H, *et al.* Bioaccessibility and health risk of arsenic and heavy metals (Cd, Co, Cr, Cu, Ni, Pb, Zn and Mn) in TSP and PM_{2.5} in Nanjing, China [J]. Atmospheric Environment, 2012, 57(1): 146-152.
- [3] Hu Z J, Shi Y L, Niu H Y, *et al.* Synthetic musk fragrances and heavy metals in snow samples of Beijing urban area, China [J]. Atmospheric Research, 2012, 104: 302-305.
- [4] Wang Y J, Tu Z Q, Zhou L, *et al.* Research progress in analytical technology for heavy metals in atmospheric particles[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(4): 1030-1032.
汪玉洁, 涂振权, 周理, 等. 大气颗粒物重金属元素分析技术研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(4): 1030-1032.
- [5] Noll R, Bette H, Brysch A, *et al.* Laser-induced breakdown spectrometry: applications for production control and quality assurance in the steel industry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 637-649.
- [6] Pershin S M, Colao F, Spizzichino V. Quantitative analysis of bronze samples by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a new approach, model, and experiment[J]. Laser Physics, 2006, 16(3): 455-467.
- [7] Lu C P, Liu W Q, Zhao N J, *et al.* Quantitative analysis of chrome in soil samples using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Acta Physica Sinica, 2011, 60(4): 388-392.
鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 土壤重金属铬元素的激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. 物理学报, 2011, 60(4): 388-392.
- [8] Sun L X, Yu H B, Xin Y, *et al.* On-line monitoring of molten steel compositions by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2011, 38(9): 0915002.
孙兰香, 于海斌, 辛勇, 等. 基于激光诱导击穿光谱的钢液成分在线监视[J]. 中国激光, 2011, 38(9): 0915002.
- [9] Chen J Z, Ma R L, Wang J, *et al.* Detection of the elements Mn and Ni in a steel sample by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Acta Photonica Sinica, 2014, 43(12): 1-5.
陈金忠, 马瑞玲, 王敬, 等. 激光诱导击穿光谱技术测定钢样品中元素 Mn 和 Ni[J]. 光子学报, 2014, 43(12): 1-5.
- [10] Xu Q Y, Zhang Y B, Wang H S, *et al.* Detection of trace impurities in uranium using laser induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese Journal of 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.

- [11] Hu Y, Li Z H, Lü T. Quantitative measurement of iron content in geological standard samples by laser-induced breakdown spectroscopy combined with artificial neural network[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(5): 053003.
胡杨, 李子涵, 吕涛. 基于人工神经网络的激光诱导击穿光谱技术定量测定地质标样铁元素含量[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(5): 053003
- [12] Li M, Zhu X Y, Xu Y, *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.
- [13] Ruas A, Matsumoto A, Ohba H, *et al.* Application of laser-induced breakdown spectroscopy to zirconium in aqueous solution[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 131: 99-106.
- [14] Moncayo S, Manzoor S, Rosales J D, *et al.* Qualitative and quantitative analysis of milk for the detection of adulteration by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Food Chemistry*, 2017, 232: 322-328.
- [15] Yang Y X, Kang J, Wang Y R, *et al.* Super sensitive detection of lead in water by laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced fluorescence technique[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(11): 1130001.
杨宇翔, 康娟, 王亚蕊, 等. 水中铅元素的激光诱导击穿光谱-激光诱导荧光超灵敏检测[J]. *光学学报*, 2017, 37(11): 1130001.
- [16] Nozari H, Rezaei F, Tavassoli S H. Analysis of organic vapors with laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Physics of Plasmas*, 2015, 22(9): 093302.
- [17] Bak M S, McGann B, Carter C, *et al.* Determinants of laser-induced breakdown spectra in N₂ - O₂ mixtures[J]. *Journal of Physics D: Applied Physics*, 2016, 49(12): 125202.
- [18] 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.
- [19] Williams A N, Phongikaroon S. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in a novel molten salt aerosol system[J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(4): 744-749.
- [20] Zhong S L, Lu Y, Kong W J, *et al.* Quantitative analysis of lead in aqueous solutions by ultrasonic nebulizer assisted laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Frontiers of Physics*, 2016, 11(4): 114202.
- [21] 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.
- [22] Neuhauser R E, Panne U, Niessner R. Laser-induced plasma spectroscopy (LIPS): a versatile tool for monitoring heavy metal aerosols [J]. *Analytica Chimica Acta*, 1999, 392(1): 47-54.
- [23] Liu C Y, Li S Q, Zong Y C, *et al.* Laser-based investigation of the transition from droplets to nanoparticles in flame-assisted spray synthesis of functional nanoparticles [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2017, 36(1): 1109-1117.
- [24] Williams A N, Phongikaroon S. Elemental detection of cerium and gadolinium in aqueous aerosol using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2016, 70(10): 1700-1708.
- [25] Redoglio D A, Palazzo N, Migliorini F, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of lead aerosol in nitrogen and air atmosphere[J]. *Applied Spectroscopy*, 2018, 72(4): 584-590.
- [26] Huddleston R H, Leonard S L. *Plasma Diagnostic Techniques*[M]. New York: Academic Press, 1965: 201-264
- [27] Cremers D A, Radziemski L J. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy* [M]. Chichester, UK: John Wiley & Sons, Ltd, 2006:3