

基于激光诱导击穿光谱技术的条斑紫菜元素探测研究

杨明磊^{1,2}, 刘玉柱^{1,2*}

¹南京信息工程大学江苏省大气海洋光电探测重点实验室, 江苏 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

摘要 实验应用激光诱导击穿光谱技术(LIBS)对近海海水中的条斑紫菜进行元素探测。条斑紫菜的光谱表明紫菜中含有 Ca、Mg、Mn、Fe、K、P、Na、Zn、Cu、Sr、Si、O、C 等元素。为讨论将条斑紫菜作为重金属污染标记物来反映近海海水受污染程度的可行性,制备了 4 种不同浓度的铅溶液来模拟受污染的近海海水,并将新鲜的条斑紫菜样品浸泡在溶液中。利用 LIBS 得到这些被污染紫菜的光谱后,采用内标法对其进行定量分析,通过拟合得到校正曲线。为确认定量工作的准确性,计算了实验中等离子体温度和电子数密度,并验证了实验环境满足局域热力学平衡状态。对条斑紫菜光谱中观察到的碳氮(CN)分子带进行了模拟,获得 CN 分子的两个重要参数,即振动温度和转动温度。最后比较并简要讨论了振动温度、转动温度和等离子体温度。结果验证了 LIBS 应用于近海污水检测领域的可行性。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 条斑紫菜; 近海海水; 重金属; 局域热力学平衡; CN 自由基

中图分类号 O433

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP202259.1030001

Element Detection in *Porphyra Yezoensis* via Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Yang Minglei^{1,2}, Liu Yuzhu^{1,2*}

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

²*Jiangsu Collaborative Innovation Center of Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing 210044, Jiangsu, China*

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is applied to detect *porphyra yezoensis* elements in offshore seawater. The spectrum shows that *porphyra yezoensis* contains Ca, Mg, Mn, Fe, K, P, Na, Zn, Cu, Sr, Si, O, C, and other elements. To investigate the feasibility of using *porphyra yezoensis* as a marker of heavy metal pollution in offshore seawater to reflect the degree of pollution, four lead solutions with varying concentrations are prepared to simulate polluted offshore seawater in this experiment, and fresh samples of *porphyra yezoensis* are immersed in the solutions. The spectra of this contaminated *porphyra yezoensis* are determined using LIBS. Quantitative analysis is performed using the internal standard method. The correction curve is obtained after fitting. The plasma temperature and electron density are calculated in the experiment to confirm the quantitative work's accuracy as well as the local thermodynamic equilibrium environment is verified. Additionally, CN molecular bands observed in the spectrum of *porphyra yezoensis* are simulated. Two important parameters of CN molecules are detected: vibrational temperature and rotational temperature. Finally, vibrational temperature, rotational temperature, and plasma temperature are compared and discussed briefly. The results verify the feasibility of applying LIBS to the field of offshore sewage detection.

收稿日期: 2021-04-12; 修回日期: 2021-05-06; 录用日期: 2021-05-18

基金项目: 国家重点研发计划(2017YFC0212700)、国家自然科学基金资助项目(U1932149)

通信作者: *yuzhu.liu@gmail.com

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; porphyra yezoensis; offshore water; heavy metal; local thermodynamic equilibrium; CN radical

1 引言

近海是海洋中受人类活动影响显著的区域,大量重金属污染物通过近海输送并扩散至远海,因此研究近海重金属污染对海洋污染治理有积极的指导意义。

随着沿海地区工农业和城市化发展不断加快,矿石采集、化石燃料燃烧、冶炼以及生活废水、工农业废水排放等人类活动已经成为海洋重金属污染的主要来源,空气中的有害物质还通过大气沉降^[1-2]等方式进入海水。重金属在海洋生物体内富集,人类食用后会在某些器官中累积造成慢性中毒。海藻产业是海洋农业的重要组成部分,相比其他水产行业,其产业链更长,建立的繁育、养殖及加工利用技术更完备^[3]。其中条斑紫菜(*porphyra yezoensis*)^[4]栽培业是人工海藻栽培中最具有经济价值的产业之一。紫菜的细胞壁是由多糖、蛋白质和脂肪构成的网状结构,具有较大的表面积与较强的黏性,可富集金属离子及其他物质^[5]。

海水具有流动性,近岸海域人为排放的局部重金属污染物扩散缓慢且分布不均,化学监测具有滞后性等诸多弊端^[6]。生物标记物已经在环境评价中作为污染物暴露和毒性效应的早期预警工具被广泛使用^[7]。在这项工作中,由于紫菜的生物富集作用,相比直接对水体进行元素探测,条斑紫菜中的重金属含量相对较高更易被探测,能够灵敏反映海域污染状况,为传统近岸海域监测做出有力补充。尽管使用原子荧光光谱分析法(AFS)、原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)等技术进行探测是有效的,但它们需要对样品进行复杂、耗时的处理,存在检测周期较长或可检测元素单一等弊端^[8-10]。激光诱导击穿光谱技术(LIBS)^[11]是一种能够快速进行多元素分析的灵敏光学技术。与上述技术相比,LIBS测量时需要最少的样品制备,可同时多种组分进行非接触式分析,可检测和测量周期表中所有的元素^[12]。本文应用LIBS对近海条斑紫菜进行元素探测,又制备了4种不同浓度的铅溶液,模拟受不同程度铅污染的近海海水,将条斑紫菜污染后分析被污染的紫菜光谱,对实验数据进行拟合后得到校正曲线。同时使用LIFBASE软件^[13]对观察到的碳氮(CN)分子带进

行了模拟,获得了CN分子的振动温度和转动温度。通过计算得到LIBS实验中等离子体温度和电子数密度并验证了实验环境满足局域热力学平衡。需要注意的是,本文中出现的紫菜均指条斑紫菜。

2 实验部分

2.1 实验样品

实验选用的条斑紫菜来自黄海近海。为了更好的LIBS信号,将紫菜样品在干燥箱中干燥30 min。为研究条斑紫菜光谱在不同含铅浓度的近海海水中的差异,使用 $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}\cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 配置了铅的饱和溶液,通过梯度稀释将溶液的浓度(体积分数)分为4个梯度:饱和溶液、饱和溶液浓度的10%、饱和溶液浓度的1%、饱和溶液浓度的0.1%。将紫菜样品浸泡在溶液中1 h后拿出,再次干燥30 min,得到含铅紫菜样品。

2.2 实验装置

图1为LIBS实验的示意图。本实验装置有Nd:YAG脉冲激光器,配备有电荷耦合装置的光谱仪、延时触发装置、透镜系统、计算机。实验所用激光器为高功率Q开关Nd:YAG激光器,该激光器工作在波长1064 nm的基本模式下,脉冲能量为150 mJ,脉冲持续时间为10 ns,重复频率为10 Hz。通过使用焦距为5 cm的石英凸透镜,将激光束聚焦在大气压下空气中的目标样品上。当激光聚焦时,在样品表面上形成直径约100 μm 的斑点并激发出高温等离子体,等离子体跃迁时产生的特征谱线由光纤探头收集,最后耦合到四通道的光谱仪中得到光谱数据。光谱仪的窗口范围为210~880 nm,光谱分辨率为0.1 nm。通

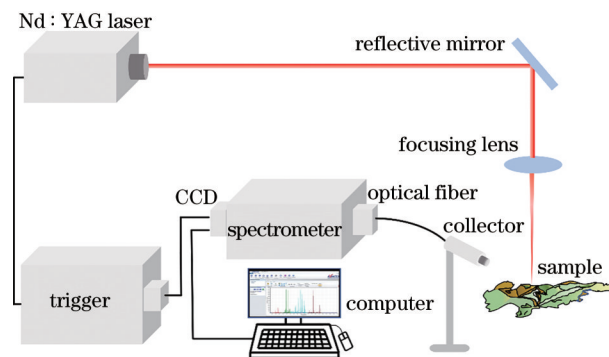


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of the experimental setup

过使用触发控制单元,检测器与Nd:YAG激光器同步。为了获得更好的光谱分辨率,将光谱仪和Nd:YAG脉冲之间的延迟设置为1.5 μs。为了获得更好的信噪比,平均50组收集每个样品的实测光谱。光谱仪和波长漂移通过纯金属样品校准。该系统原理在以往的工作成果^[14-16]中有详细介绍。

3 实验结果与分析

3.1 紫菜样品的 LIBS 光谱与定性分析

对紫菜样品进行 LIBS 实验后光谱数据存在波

长漂移现象,于是对四个通道的不同波段进行校准。用纯的Pb、Zn、Cu作为LIBS校准样品,与美国国家标准与技术研究院(NIST)数据库^[17]中的特征谱线进行比对,计算出偏移量后对不同通道不同波段的波长漂移进行校准。标定210~880 nm波段内的主要元素谱线。为标定其中因波长过于接近从而难以确定对应元素的特征谱线,将紫菜样品的LIBS光谱与对应元素单质比对,参照NIST数据库,确定对应的元素谱线和精确波长。图2为特征谱线的标定结果,从图2中可看出,LIBS在紫菜样

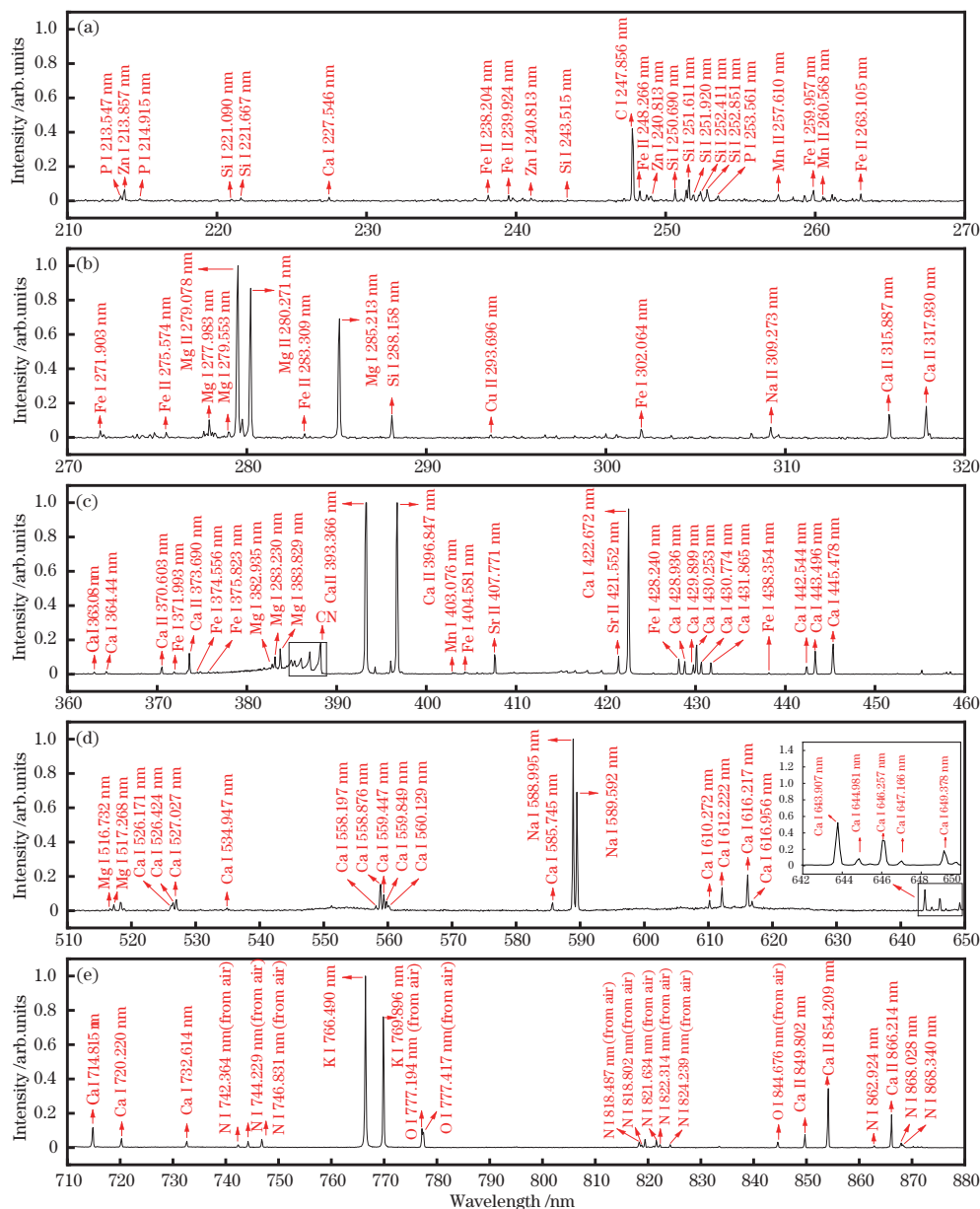


图2 条斑紫菜的光谱。(a) 210 nm到270 nm波段;(b) 270 nm到320 nm波段;(c) 360 nm到460 nm波段;(d) 510 nm到650 nm波段;(e) 710 nm到880 nm波段

Fig. 2 Spectra of porphyra yezoensis. (a) channel from 210 nm to 270 nm; (b) channel from 270 nm to 320 nm; (c) channel from 360 nm to 460 nm; (d) channel from 510 nm to 650 nm; (e) channel from 710 nm to 880 nm

品中检测到 Mg、Ca、Mn、Fe、Zn、P、Na、K、Cu、Sr、Si、O、C 等元素。紫菜的发射光谱易受空气影响,所以实验收集了环境空气的实时光谱,将 740~880 nm 波段的 N、O 谱线的强度与空气谱比对后发现它们非常接近。可以推断出,烘干后的紫菜样品光谱中大多数 N、O 是属于环境空气的。

3.2 含铅条斑紫菜的光谱研究

经过 LIBS 实验得到实验样品的光谱后,对浸泡过 Pb 溶液和未浸泡 Pb 溶液的紫菜样品光谱进行比较,如图 3 所示,在 360~450 nm 波长范围内,通过参照 NIST 数据库发现,浸泡过 Pb 溶液的紫菜光谱中出现了 Pb (363.956, 367.149, 405.781,

406.214 nm) 的特征谱线,而未浸泡的紫菜光谱中没有出现。

3.3 内标法对紫菜中铅元素的定量分析

重金属是天然存在的,具有高原子质量的元素,即使在较低的暴露水平下,这些金属元素被认为是已知诱导全身多器官损伤的有毒物质^[18]。紫菜对海水中的重金属离子具有很强的生物富集能力,仅仅对紫菜进行定性分析远远不够,需要对许多物质进行定量分析,特别是重金属元素。在这一部分中,将紫菜作为生物吸附材料来吸附溶液中的 Pb,试图检测紫菜中的 Pb 浓度以反映海水中的 Pb 浓度。

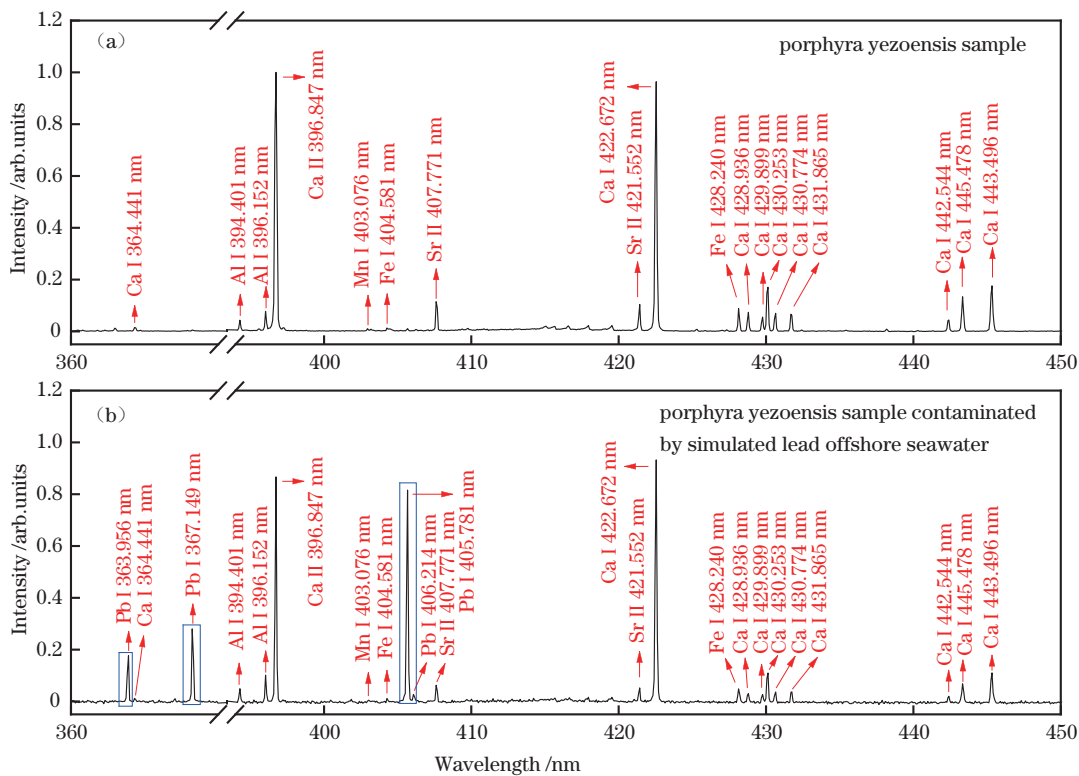


图 3 未浸泡与浸泡过 Pb 溶液的条斑紫菜光谱对比。(a)未浸泡的条斑紫菜光谱;(b)浸泡的条斑紫菜光谱
Fig. 3 Spectral contrast of unsoaked and soaked porphyra yezoensis in Pb solution. (a) Spectrum of unsoaked porphyra yezoensis; (b) spectrum of soaked porphyra yezoensis

在这项工作中,选择了 Pb 的四条光谱线 (357.273, 363.956, 368.346, 373.994 nm),对含 Pb 的紫菜光谱进行归一化处理后发现,铅浓度不同的紫菜光谱中 Ca(422.672 nm)谱线相对强度相同。图 4 为浸泡在不同浓度铅溶液中紫菜光谱的梯度图。

定量分析根据的是 Lomakin-Scheibe 方程:

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

式中: I 为实验所得的谱线强度; 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 $b=1$,式(1)可改写为

$$I = aC. \quad (2)$$

选择 Ca(422.672 nm)作为定量分析铅元素的内标元素,因此可以得出

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

式(3)可化简为

$$I^*_{Pb} = AC_{Pb}, \quad (4)$$

式中: I^*_{Pb} 为铅元素特征谱线的相对强度; $A =$

$a_{Pb}/a_{Ca} \times C_{Ca}$, C_{Pb} 为紫菜样品的铅浓度。将铅的 4 个特征线的强度之和与 Ca(422.672 nm) 的特征线强度之比 $\sum I_{Pb}/I_{Ca(422.672\text{ nm})}$ 作为铅的相对强度, 相对强度随溶液浓度减小而降低。以铅浓度为横坐标, 相对强度为纵坐标, 拟合得到定标曲线, 如图 5 所示, 样本点的相关系数 R^2 为 0.9948。为检验拟合曲线的准确性, 选择 10 组剩余紫菜样品的测量结果并代

入拟合曲线方程进行验证。图 6 为理论光谱强度与实际光谱强度的对比图, 平均相对误差为 7.2%, 这说明定量拟合曲线是可行的, 意味着紫菜光谱中 Pb 的强度可以反映紫菜所处溶液中 Pb 的浓度, 通过 LIBS 分析含铅紫菜的光谱线, 可以间接反映近海水中的铅浓度。注意, 这里所讨论的仅限于相同种类的紫菜。

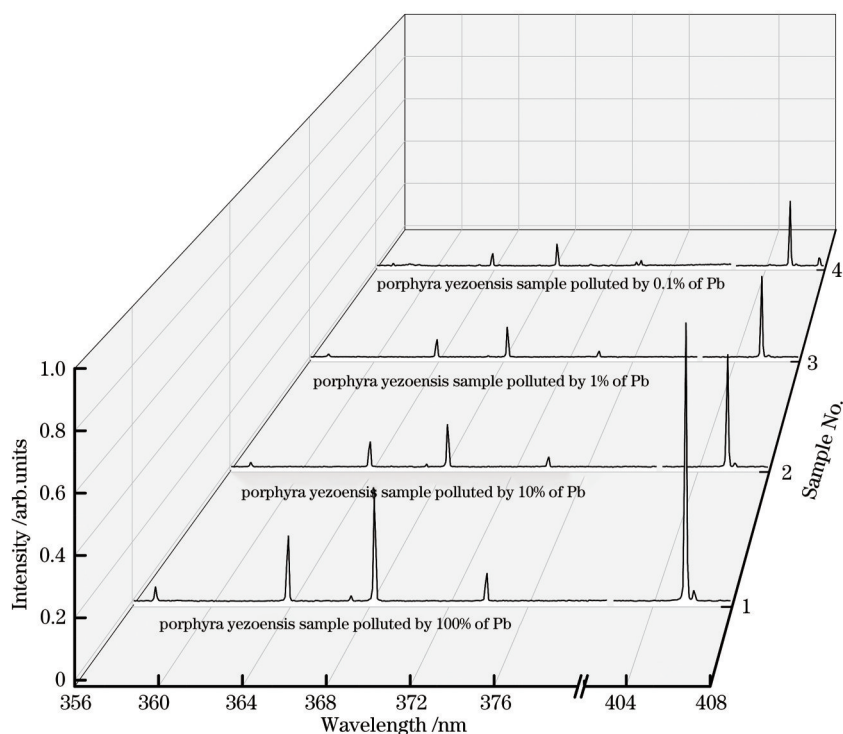


图 4 浸泡在不同浓度 Pb 溶液中条斑紫菜的光谱

Fig. 4 Spectra of porphyra yezoensis soaked in lead with different concentrations

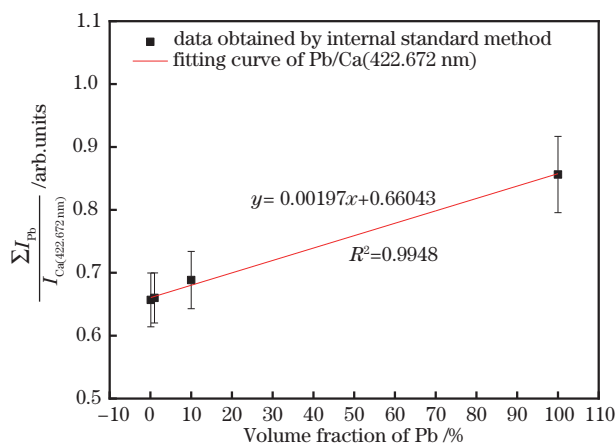


图 5 条斑紫菜中铅的校准曲线

Fig. 5 Calibration curve for Pb in porphyra yezoensis sample

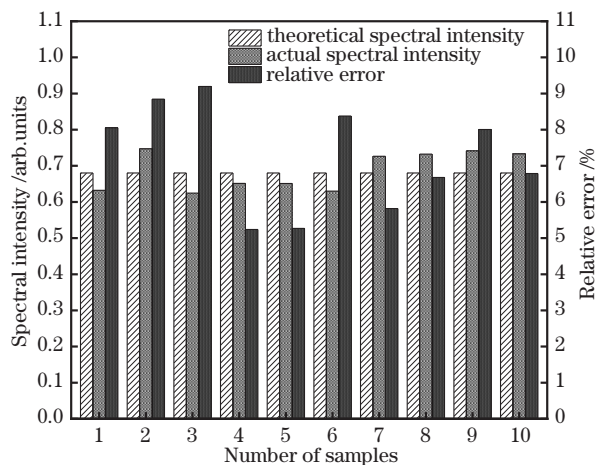


图 6 理论光谱强度与实际光谱强度的对比

Fig. 6 Comparison between theoretical spectral intensity and actual spectral intensity

3.4 定量工作中局域热力学平衡态的判定

在 LIBS 实验中,只有粒子分布满足 Boltzmann 分布、等离子体区域满足局域热力学平衡(LTE)的数据才能进行定量分析。因此要验证定量分析研究的可行性,就有必要验证等离子体是否处于 LTE 状态。根据 McWhirter 准则^[19],处于 LTE 状态的等离子体满足

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} \times T^{\frac{1}{2}} \times \Delta E^3, \quad (5)$$

式中: N_e 是电子数密度; T 是等离子体温度; ΔE 是相关元素跃迁的上下能级之间的最大能量差。满足该阈值条件的光谱为有效光谱。

3.4.1 等离子体温度

等离子体温度作为重要的参数通常由光谱方法确定^[20]。等离子体处于 LTE 态时,应满足 Saha-Boltzman 方程^[21]。这项工作选取了 5 条波长为 357.273, 363.957, 367.149, 368.346, 373.994 nm 的铅元素谱线,所需要的数据均从 NIST 数据库中得到。以 $\ln[I_{ij}\lambda/(A_{ij}g_k)]$ 为纵坐标, E 为横坐标,通过线性回归的方式拟合得到 Saha-Boltzman 图,其中 R^2 为 0.9905,斜率为 -1.31971 ,如图 7 所示。经过计算得到实验中等离子体温度 T 为 8913 K。为

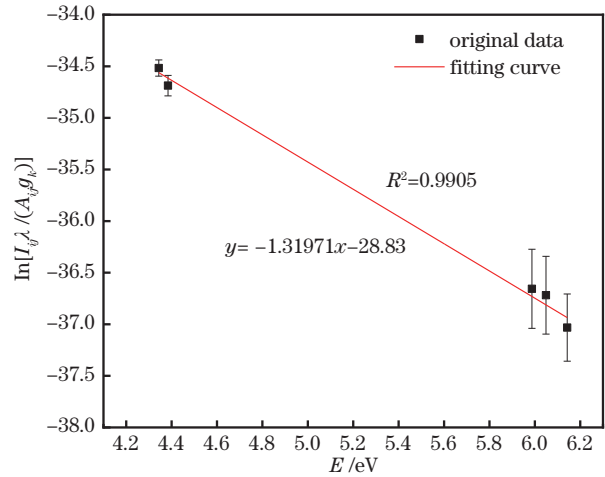


图 7 铅谱线拟合的 Saha-Boltzman 图
Fig. 7 Saha-Boltzman plot of Pb spectral lines

验证拟合曲线的正确性,在剩余光谱中随机选择 12 组数据代入 $\ln[I_{ij}\lambda/(A_{ij}g_k)]$ 后得到最大相对误差为 2.04%。表 1 为 Saha-Boltzman 方程相对误差分析结果,说明拟合曲线是正确的。其中 E 为电子跃迁至上能级的激发能; I_{ij} 为特征谱线的强度; λ 为特征谱线的波长; A_{ij} 为跃迁几率; g_k 为跃迁上能级的统计权重。

表 1 Saha-Boltzman 方程相对误差分析表

Table 1 Relative error analysis table of Saha-Boltzman equation

| Sample | $\ln[I_{ij}\lambda/(A_{ij}g_k)]$ | | | | |
|----------------------------|----------------------------------|------------|------------|------------|------------|
| | 368.227 nm | 363.897 nm | 373.926 nm | 367.149 nm | 357.180 nm |
| Sample 1 | -34.530 | -34.738 | -36.458 | -36.230 | -36.941 |
| Sample 2 | -34.600 | -34.822 | -37.320 | -37.723 | -37.855 |
| Sample 3 | -34.667 | -34.706 | -37.196 | -37.471 | -37.773 |
| Sample 4 | -34.953 | -35.084 | -37.440 | -37.958 | -38.005 |
| Sample 5 | -34.497 | -34.649 | -36.545 | -36.555 | -37.016 |
| Sample 6 | -34.600 | -34.602 | -36.825 | -37.244 | -37.344 |
| Sample 7 | -34.673 | -34.824 | -37.674 | -37.541 | -37.995 |
| Sample 8 | -35.202 | -35.386 | -37.612 | -38.702 | -38.123 |
| Sample 9 | -34.515 | -34.733 | -36.686 | -36.837 | -37.198 |
| Sample 10 | -34.643 | -34.872 | -37.321 | -37.229 | -37.577 |
| Sample 11 | -34.595 | -34.698 | -36.944 | -37.132 | -37.402 |
| Sample 12 | -35.255 | -35.372 | -38.150 | -37.699 | -39.067 |
| Theoretical value | -34.562 | -34.616 | -36.715 | -36.813 | -36.936 |
| Average relative error / % | 0.55 | 0.75 | 1.48 | 1.87 | 2.04 |

3.4.2 电子数密度

对紫菜样品进行 LIBS 检测时光谱的采集一般是在局域进行的,对展宽贡献最大的是 Stark 展宽^[22]。电子数密度 N_e 和半峰全宽 $\omega_{1/2}$ 的关系为

$$\omega_{1/2} \approx 2\omega \frac{N_e}{10^{16}}, \quad (6)$$

式中: ω 为碰撞展宽系数。选 405.781 nm 谱线,通过 Origin 软件对其进行洛伦兹拟合,如图 8 所示,得到

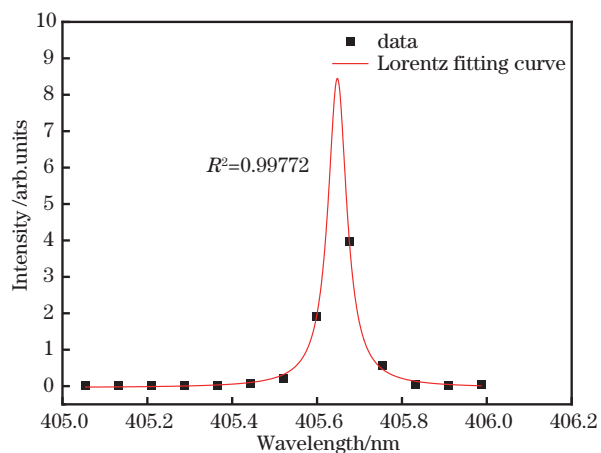


图8 Pb(405.781 nm)的 Stark 展宽洛伦兹曲线拟合
Fig. 8 Lorentz curve fitting for Stark widening of Pb(405.781 nm)

的半峰全宽为 0.05366 nm。由式(6)得出电子数密度 N_e 为 $3.15442 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。所选 5 条铅谱线的最大能级差为 3.47643 eV, 等离子体温度 T 为 8913 K。将数据代入式(5), 计算出电子数密度的阈值为 $6.335 \times 10^{15} \text{ cm}^{-3}$ 。因此结果符合 McWhirter 判定准则, 实验中等离子体处于 LTE 态, 自吸收现象可忽略, 光谱为有效光谱。

3.5 CN 自由基的振动温度和转动温度

CN 自由基是一种广泛分布的瞬态自由基^[23], CN 参数可以反映实验测量时的状态。温度是分子辐射最重要的热力学参数之一, 对研究分子跃迁和化学反应具有重要意义。在实验中, 清晰观察到了 CN 分子谱带, 如图 9 所示, CN 分子发射分布在 358~359 nm 和 385~389 nm 的范围内, 是紫菜中的碳与空气中的氮气发生反应生成的, 主要的化学反应式为



利用 LIFBASE 软件模拟紫菜光谱中 CN 自由基的分子谱带, 得到实验中 CN 自由基的转动温度和振动温度, 分别为 7800 K 和 7600 K。与等离子体温度比较, 它们满足关系 $T_r < T_v < T$, 其中 T_r 与 T_v 分别是转动温度与振动温度。主要原因为实验中 Pb 元素大多位于靠近激光焦点的等离子体中间, 具有高温, 而 CN 自由基是紫菜中的碳与空气中的氮在等离子体周围发生反应生成的。此外, 实验获得了紫菜在 $X^2 \sum^+(V'')$ 状态中 7600 K 转动温度下的振动能级数, 如表 2 所示。值得一提的是, 0-1 处的振转跃迁光谱与 Sr(407.771 nm) 谱线叠加, 所以实验观测的谱线强度大于模拟值。

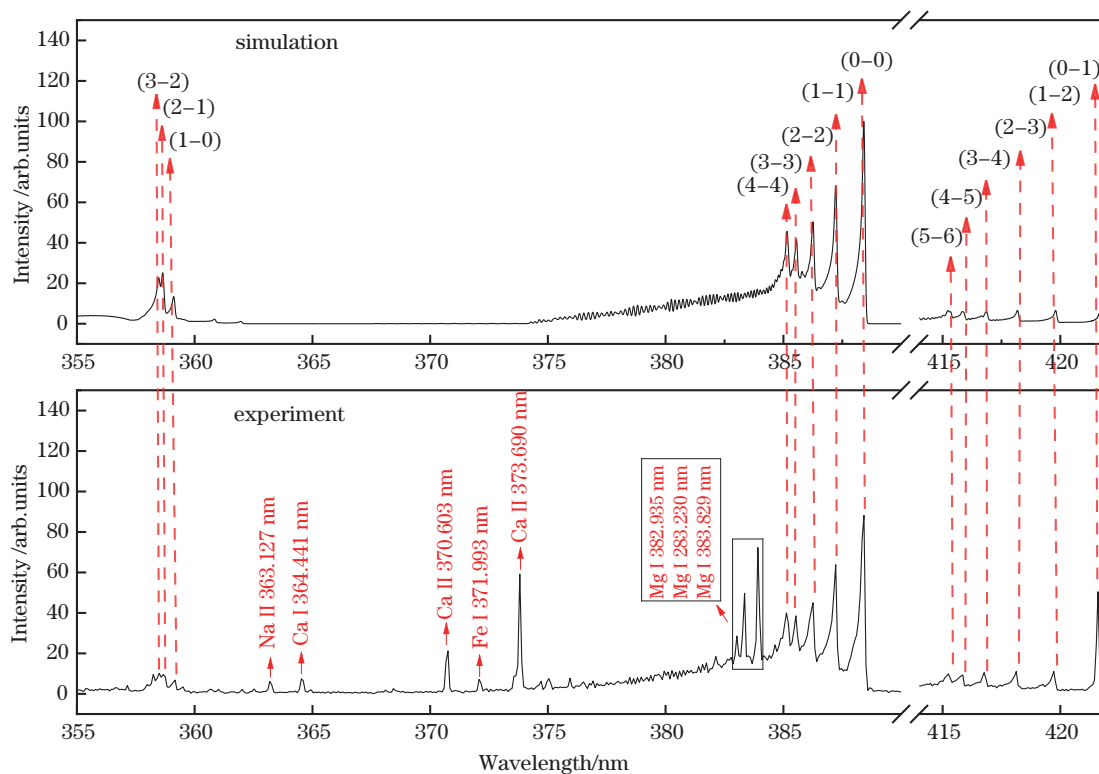


图9 条斑紫菜样品中 CN 分子的模拟结果和实验结果
Fig. 9 Results of simulation and experiment about CN molecule in the porphyra yezoensis

表 2 CN 分子在 $X^2\Sigma^+(V^n)$ 状态下的振动能级数
Table 2 CN molecule vibrational level populations in $X^2\Sigma^+(V^n)$ state

| $X^2\Sigma^+(V^n)$ | Level population |
|--------------------|------------------|
| $V^n=0$ | 0.326546 |
| $V^n=1$ | 0.220711 |
| $V^n=2$ | 0.150286 |
| $V^n=3$ | 0.103136 |
| $V^n=4$ | 0.071369 |
| $V^n=5$ | 0.049824 |
| $V^n=6$ | 0.035112 |
| $V^n=7$ | 0.025039 |
| $V^n=8$ | 0.017976 |

4 结 论

利用 LIBS 对条斑紫菜样品进行实验, 波长校准后分析紫菜光谱, 发现其中含有 Ca、Mg、Mn、Fe、K、P、Na、Zn、Cu、Sr、Si、O、C 等元素。对海水中紫菜元素的分析不仅能够反映海水的物质组成, 还对营养学、紫菜品系培育的研究有着积极意义。接着用内标法测定了含铅紫菜样品中 Pb 谱线强度的梯度变化, 依据 Lomakin Scheibe 方程拟合得到相关系数 R^2 为 0.9948, 平均相对误差为 7.2%, 验证了拟合曲线的正确性。这说明对紫菜光谱中铅元素强度的分析可以间接反映紫菜所处的近海海水中的铅浓度。为判断定量实验所得光谱的有效性, 计算了 LIBS 实验中的等离子体温度与电子数密度, 并依据 McWhirter 判定准则验证了实验环境处于局域热力学平衡状态, 得到实验中等离子体温度为 8913 K, 电子数密度为 $3.15442 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。借助光谱模拟软件 LIFBASE 对实验过程中发现的 CN 自由基进行模拟, 得到转动温度为 7800 K, 振动温度为 7600 K。

该实验通过对紫菜的定性分析与定量分析验证了 LIBS 运用到近海 Pb 污染检测领域的可行性。该技术有望推广至其他近海重金属元素的分析领域, 这为检测近海海水污染提供了另一种方式。

参 考 文 献

[1] Mentese S, Yayintas Ö T, Bas B, et al. Heavy metal and mineral composition of soil, atmospheric deposition, and mosses with regard to integrated pollution assessment approach[J]. Environmental Management, 2021, 67(5): 833-851.

[2] Yang Y Y, Liu G H, Song W J, et al. Plastics in the marine environment are reservoirs for antibiotic and metal resistance genes[J]. Environment International, 2019, 123: 79-86.

[3] 王秀良, 张全斌, 段德麟. 经济海藻繁育、养殖及综合利用的回顾与展望[J]. 海洋科学, 2020, 44(7): 10-15.
Wang X L, Zhang Q B, Duan D L. Perspective on propagation, cultivation and utilization of economical seaweeds[J]. Marine Sciences, 2020, 44(7): 10-15.

[4] Cao R, Hu M Y, Zhao L, et al. Flavor characteristics of different crops of laver (porphyra yezoensis) during one harvest cycle[J]. Journal of Ocean University of China, 2021, 20(1): 213-220.

[5] 李庆鹏, 崔文慧, 丁海燕, 等. 紫菜国际标准制定对我国紫菜产业的影响[J]. 农产品加工, 2013(24): 42-44, 48.
Li Q P, Cui W H, Ding H Y, et al. The influence of laver international standards on laver industry in China[J]. Academic Periodical of Farm Products Processing, 2013(24): 42-44, 48.

[6] 邢永泽, 周浩郎, 吴斌, 等. 基于综合生物标志物响应指数法评估近岸海洋环境压力: 以广西北部沿海为例[J]. 应用生态学报, 2013, 24(12): 3581-3587.
Xing Y Z, Zhou H L, Wu B, et al. Assessment of marine environmental stress based on the integrated biomarker response index model: a case study in west coast of Guangxi[J]. Chinese Journal of Applied Ecology, 2013, 24(12): 3581-3587.

[7] 刘日先, 王新红, 洪华生, 等. 生物标记物检测在海洋环境污染监测中的应用[J]. 海洋环境科学, 2003, 22(3): 68-73.
Liu R X, Wang X H, Hong H S, et al. Application of biomarkers in marine environment monitoring[J]. Marine Environmental Science, 2003, 22(3): 68-73.

[8] Zhang Z W, Shimbo S, Ochi N, et al. Determination of lead and cadmium in food and blood by inductively coupled plasma mass spectrometry: a comparison with graphite furnace atomic absorption spectrometry[J]. Science of the Total Environment, 1997, 205(2/3): 179-187.

[9] 周婧容, 邓冬艳, 黄科, 等. 硅胶负载的纳米 TiO_2 在线富集氢化物发生-原子荧光光谱法同时测定矿石中的硒和碲[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(9): 2401-2406.
Zhou J R, Deng D Y, Huang K, et al. Simultaneous determination of Se and Te in ores by HG-AFS after online preconcentration with nano- TiO_2 immobilized

- on silica gel[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(9): 2401-2406.
- [10] 沙文, 李江涛, 鲁翠萍. 基于激光诱导击穿光谱技术寻优定量分析土壤中 Mn 元素[J]. 中国激光, 2020, 47(5): 0511001.
- Sha W, Li J T, Lu C P. Quantitative analysis of Mn in soil based on laser-induced breakdown spectroscopy optimization[J]. Chinese Journal of Lasers, 2020, 47(5): 0511001.
- [11] Hahn D W, Omenetto N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields[J]. Applied Spectroscopy, 2012, 66(4): 347-419.
- [12] 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.
- Shi H, Zhao N J, Wang C L, et al. Measurement of trace heavy metal zinc in water by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(1): 013003.
- [13] SRI International. LIFBASE Spectroscopy tool[EB/OL]. [2021-04-11]. <https://www.sri.com/case-studies/lifbase-spectroscopy-tool/>.
- [14] Lu X, Liu Y Z, Zhang Q H, et al. Study on tea harvested in different seasons based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser Physics Letters, 2020, 17(1): 015701.
- [15] Zhangcheng Y Z, Liu Y Z, Saleem S, et al. Online *in situ* detection and rapid distinguishing of saffron[J]. Journal of Laser Applications, 2020, 32(3): 032020.
- [16] Zhang Q H, Liu Y Z, Yin W Y, et al. The online detection of carbon isotopes by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35(2): 341-346.
- [17] NIST atomic spectra database[DB/OL]. [2021-06-04]. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [18] Tchounwou P B, Yedjou C G, Patlolla A K, et al. Heavy metal toxicity and the environment[J]. Experientia Supplementum, 2012, 101: 133-164.
- [19] Huddleston R H, Leonard S L, Furth H P. Plasma diagnostic techniques[J]. Physics Today, 1966, 19(9): 94-95.
- [20] 贾皓月, 郭古青, 赵富强, 等. 基于激光诱导击穿光谱的 D2 钢硬度研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(12): 3895-3900.
- Jia H Y, Guo G Q, Zhao F Q, et al. Investigation on hardness of D2 steel based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(12): 3895-3900.
- [21] Sabsabi M, Cielo P. Quantitative analysis of aluminum alloys by laser-induced breakdown spectroscopy and plasma characterization[J]. Applied Spectroscopy, 1995, 49(4): 499-507.
- [22] Cremers D A, Radziemski L J. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy[M]. Chichester: John Wiley & Sons, 2013.
- [23] Portnov A, Rosenwaks S, Bar I. Emission following laser-induced breakdown spectroscopy of organic compounds in ambient air[J]. Applied Optics, 2003, 42(15): 2835-2842.