遥测 LIBS 系统中样品位置波动对光谱特征 参数的影响

苏亚辉1,2, 王广谦1, 潘从元3*, 沈川2

1安徽大学电气工程与自动化学院,安徽 合肥 230601;

2安徽大学电子信息工程学院计算智能与信号处理教育部重点实验室,安徽 合肥 230601;

³安徽创谱仪器科技有限公司,安徽,合肥 230088

摘要 搭建了由共轴 Schwarzschild 望远镜组成的遥测 LIBS 系统,研究了不同导轨位置下样品距离波动时 LIBS 特征谱线光谱强度、相对标准偏差、光谱相似度和等离子体温度的变化情况,并结合物理机制分析了特征参数变化 的原因。结果表明,样品位置波动对等离子体温度、特征谱线强度和相对标准偏差有显著影响,而光谱相似度则在 一定范围内保持稳定;在光谱满足一定相似度的情况下,样品位置波动允差随样品距离的增加呈线性递增。当前 系统聚焦范围为 1.9~4.1 m 时,在光谱相似度为 0.99 的情况下,样品位置波动允差的范围为 70~220 mm。研究 结果有利于高性能光学系统设计,并为光谱的定性和定量分析提供了理论参考。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;遥测;样品位置;光谱特征;相似度 中图分类号 O433.4 **文献标志码** A

doi: 10.3788/AOS202040.0730001

Influence of Sample Position Fluctuation on Spectral Characteristic Parameters in Telemetry LIBS System

Su Yahui^{1,2}, Wang Guangqian¹, Pan Congyuan^{3*}, Shen Chuan²

¹ School of Electrical Engineering and Automation, Anhui University, Hefei, Anhui 230601, China; ² Key Laboratory of Intelligent Computing and Signal Processing, Ministry of Education,

School of Electronics and Information Engineering, Anhui University, Hefei, Anhui 230601, China;

³ Anhui Chuang Pu Instrument Technology Co., Ltd., Hefei, Anhui 230088, China

Abstract The telemetry LIBS system including a coaxial Schwarzschild telescope is built to study the changes of the LIBS characteristic spectral line intensity, the relative standard deviation, the spectral similarity, and the plasma temperature, when the sample distance fluctuates at different guide positions, and to analyze the reasons for the changes of characteristic parameters based on the physical mechanism. The results show that the sample position fluctuation has a significant influence on the plasma temperature, the characteristic spectral line intensity, and the relative standard deviation, while the spectral similarity remains stable in a certain range. Under the condition that the spectrum satisfies a certain similarity, the tolerance of the sample position fluctuation increases linearly with sample distance. When the current system focus range is 1.9–4.1 m and the spectral similarity is 0.99, the range of the sample position fluctuation tolerance is 70–220 mm. The results are beneficial to the design of high-performance optical systems and provide theoretical references for qualitative and quantitative analysis of spectra.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; telemetry; sample position; spectral characteristics; similarity

OCIS codes 300.6365; 220.4830; 300.6360; 140.3538

1 引

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种物质成

分快速检测技术,具有快速响应、无需样品预处理、 多元素同时分析以及原位探测等优势,已经被广泛 应用于工业过程控制^[1-3]、冶金^[4]、环境污染检

收稿日期: 2019-10-08; 修回日期: 2019-12-16; 录用日期: 2019-12-26 基金项目: 安徽省高等学校自然科学基金重点项目(KJ2018A014)

* E-mail: pancy@specreation.com

言

测[5-6]、考古研究[7-8]及艺术品鉴定[9]等领域。

虽然 LIBS 技术较其他分析方法有诸多优势, 但LIBS检测容易受各种条件如激光能量、样品状 态、样品位置、环境气氛等的影响,其中样品位置是 LIBS 在线检测应用的关键影响因素之一。在 LIBS 设备现场应用中,样品尺寸不规则、样品表面抖动等 因素都可能造成样品位置发生变化,导致光谱特征 参数的波动变大,因此已有研究者针对样品位置对 LIBS 检测的影响开展了相关研究。Jagdish 等^[10] 采用 Nd: YAG 脉冲激光器和焦距为200 mm 的透 镜进行实验,发现透镜到样品的距离对等离子体信 号有明显影响;Multari 等^[11]使用调Q的Nd:YAG 脉冲激光进行实验,发现谱线强度、等离子体烧蚀量 均随透镜到样品的距离发生明显变化;王静鸽等^[12] 利用具有时间分辨功能的 ICCD 相机,对空气中激 光诱导击穿合金钢产生的等离子体进行成像,同时 采集等离子体的发射光谱,利用焦距为100 mm的 聚焦透镜,研究了透镜到样品的距离对等离子体形 态的影响:林兆祥等[13]采用 Nd: YAG 激光器产生 的脉冲激光诱导击穿铜片形成等离子体,发现透镜 到样品的距离与相对标准偏差密切相关:Guo 等^[14] 利用光学发射光谱,在样品表面与焦点之间不同距 离条件下,研究了激光诱导等离子体的空间约束效 应。杨雪等^[15]使用 Nd: YAG 脉冲激光激发样品并 产生等离子体,研究了不同温度下聚焦透镜到样品 表面的距离对激光诱导击穿光谱强度的影响。张 丹^[16]使用 Nd: YAG 纳秒激光器烧蚀样品并产生等 离子体,研究了焦点到样品表面的距离对激光诱导 击穿光谱的影响。上述研究结果表明,透镜到样品 的距离对光谱特征参数有显著影响。

在现场快速测量时,透镜到样品的距离会发 生变动,要求系统具有较大的测量范围和可控的 样品位置波动。在上述 LIBS 检测系统中,样品放 置于实验室固定平台上,测量距离相对较短且需 要精确的样品定位以确保光谱的稳定性,但在光 谱稳定的情况下,对样品位置波动允差未作相应 研究。

由共轴 Schwarzschild 望远镜组成的遥测 LIBS 光学系统,导轨位置对应最佳聚焦距离,样品位置 波动允差对应最佳聚焦位置处允许的样品位置波 动范围。本文研究了不同导轨位置下样品位置波 动时光谱特征参数的表征,在 LIBS 光谱相似度确 定的情况下,分析了所对应的样品位置波动允差 范围。

2 实验装置和过程

遥测 LIBS 系统的实验装置如图 1 所示。所采 用激光器波长为 1064 nm,脉冲宽度为 10 ns,脉冲 能量为 100 mJ,脉冲频率为 20 Hz;所采用光谱仪工 作波段为 405~498 nm,分辨率为 0.1 nm,积分时间 为 2 ms。通过光谱仪输出脉冲外触发激光器以实 现时序控制,时序精度为 21 ns;望远镜系统为共轴 Schwarzschild 望远镜系统;光纤采用抗紫外曝光处 理光纤,以保证真空紫外光传输效率。





光谱仪触发激光器发出脉冲激光,激光经由介 质膜反射镜反射后通过凹面反射镜中央的小孔正入 射到凸面反射镜上,随后被反射到凹面反射镜后聚 焦到前方样品处激发等离子体,等离子体发出的信 号光沿原光路返回,再透过介质膜反射镜后聚焦,经 光纤传输到光谱仪进行光谱记录。每个光谱数据是 100 个激光脉冲的平均值,样品为标准的钢样 T12, 整个实验在大气环境中进行。

实验采用的是共轴 Schwarzschild 望远镜系 统^[17],通过改变导轨位置,实现对不同样品距离的 LIBS 检测。凸面反射镜安装在精密电控平移台上 (精度为 0.005 mm),通过平移台导轨位置的移动可 改变两镜之间的距离。电脑软件控制导轨移动,起 始位置定义为 0,文中导轨位置定义为导轨与起始 位置的距离。望远镜镜筒端面到样品位置的距离 *d* 定义为样品距离,精密电控平移台由连接在电脑端 的运动控制系统控制,精密电控平移台的可移动范 围即导轨位置变动范围为 0~16 mm。在实验过程 中,当导轨位置固定时,通过移动样品位置来模拟现 场检测物料表面位置波动,进而研究光谱强度随样 品距离的增加而发生的变化,本文选取导轨位置为 4 mm 和 12 mm, 对应聚焦距离为 3.6 m 和 2.2 m, 进行光谱特征参数分析。

3 结果与讨论

3.1 光谱强度变化

不同导轨位置下样品距离能显著影响光谱强度 的变化。图 2(a)、(b)分别给出了导轨位置为4 mm 和 12 mm 时,随着样品距离的变化等离子体呈现出 的光谱强度变化,可以看出在 410~415 nm 波长范 围内有较强的发射光谱。当导轨位置为4 mm 时, 随着样品距离的增加,光谱强度逐渐增强,在样品距 离为 3.60 m 处光谱强度达到最大值。继续增大样 品距离,光谱强度减弱。导轨位置为 12 mm 时,光 谱强度的变化和导轨位置为4 mm 时一致,在样品 距离为 2.28 m 处出现峰值。由实验可知,当导轨位 置确定时,随着样品距离的增大,光谱强度整体呈现 先增强后减弱的趋势。同时,对于不同的导轨位置, 光谱强度随着样品距离的变化也发生改变。由 图 2(a)、(b)明显看出,当导轨与起始位置的距离越 大且样品距离越近时,光谱强度越强。



图 2 不同导轨位置下等离子体光谱随波长和样品距离的 变化曲线。(a) 4 mm; (b) 12 mm

Fig. 2 Variation of plasma spectra with wavelength and sample distance at different rail positions. (a) 4 mm; (b) 12 mm

为了详细了解不同导轨位置下样品距离对光谱 强度的影响,参考 NIST 数据库,并以谱线强度大、 干扰小为原则选定谱线。图 3 给出了 Fe I407.17 nm、 Mn I423.53 nm、Cr I487.08 nm 谱线光谱强度的变 化,可以看出,随着样品距离的增加,谱线强度总体 呈现先增大后减小的变化趋势。



图 3 不同导轨位置下元素谱线强度随样品距离的变化曲线 Fig. 3 Intensity variation of element spectral line with

sample distance at different rail positions

实验过程中激光能量不变,但受光路系统影响 光斑尺寸发生变化,因此激光功率密度发生改变。 当样品距离增加时,激光聚焦样品表面的光斑尺寸 较大,激光功率密度较小,因此烧蚀的样品原子化, 电离率较低,导致谱线强度低。当样品距离逐渐增 大时,光斑面积变小,激光能量密度增大,当样品接 近焦点位置时激光功率密度达到最大值,光谱强度 出现峰值。当样品距离继续增大时,光斑直径增大, 激光功率密度减小。另外,激光聚焦在样品表面前 方,容易导致空气电离击穿产生等离子体^[18],从而 阻碍后续激光能量,谱线强度大幅衰减。

3.2 特征光谱重复性变化

在导轨位置确定的情况下,Fe I407.17 nm、Mn I406.35 nm、Cr I438.28 nm 随着样品距离的增加呈现的相对标准偏差的变化趋势如图 4 所示。

通过对图 4 的分析可知,在最佳聚焦位置前后 移动样品,重复测量得到的原始特征谱线的强度波 动无显著变化,表明设备和检测环境均比较稳定。 相对标准偏差的总体变化是先减小后增大。样品距 离对 LIBS 光谱重复性影响的根本原因是样品表面 的激光作用,即样品距离变化使得作用于样品表面 的光斑尺寸和激光功率密度大小发生一定变化,光 斑小、能量集中则对应的测量灵敏度和稳定性高,光 谱重复性好。

3.3 光谱相似度变化

光谱相似度是用来评价一个位置的光谱与标准 位置光谱的相似情况。采用相关系数法计算光谱相 似度^[19]:



图 4 不同导轨位置处谱线的相对标准偏差随

样品距离的变化曲线。(a)4 mm;(b)12 mm

Fig. 4 Relative standard deviation variation of spectral line with sample distance at different guide positions.

(a) 4 mm; (b) 12 mm

$$s = \sum_{i'=1}^{n} (a_{i'} - \bar{a}) (b_{i'} - \bar{b}) / \sqrt{\sum_{i'=1}^{n} (a_{i'} - \bar{a})^2 (b_{i'} - \bar{b})^2}, \qquad (1)$$

式中: $a_{i'}$ 、 $b_{i'}$ 分别为系统 A、B 的第 i'个特征要素的 值; \bar{a} 、 \bar{b} 分别为系统 A、B 的所有特征要素值的平均 数;n 为系统 A、B 共有的特征值数。

采用相关系数法计算光谱相似度随样品距离的 变化趋势,如图 5 所示,可以看出,随着样品距离的 增加,光谱相似度总体呈现先增大后减小的变化趋 势,相似度都在 0.95 以上。在最佳聚焦位置处,样 品击穿点的强度最大,随着远离聚焦点位置,击穿强 度减小,每个导轨位置处的光谱相似度均呈现周期 性变化。



图 5 不同样品距离下光谱相似度变化趋势



在相似度一定的情况下,某一样品距离对应一 定的样品位置波动允差。图 6 是光谱相似度为 0.99 时样品位置波动允差随样品距离变动的拟合曲线, 样品位置波动允差与样品距离呈现线性相关。样品 距离为 3.5 m 时样品位置波动允差可达 160 mm,可以保证有效数据采集,确保 LIBS 测量的精确性。



随样品距离的变化曲线

Fig. 6 Variation of sample position fluctuation tolerance with sample distance when similarity is 0.99

在样品距离增加的过程中,光谱相似度的变化 除了受等离子体自身的波动影响外,还主要受光学 系统像差的影响。随着距离的变化,等离子体在透 镜上的投射角度发生变化,接近中心与靠近边缘的 光线不能将影像聚焦到一个点上,从而导致像空间 像点在光轴上不重合。

3.4 等离子体温度变化

等离子体温度是分析等离子体瞬态变化的一个 重要参数。为了更好地探究样品距离对光谱的影 响,计算了等离子体的温度。在导轨位置一定的情 况下,测定了等离子体温度随着样品距离的变动趋 势。在局域热平衡近似^[20]下,等离子体温度能通过 Boltzmann 图^[21-23]获得,方程为

 $ln(\lambda I_{ki}/g_k A_{ki}) = -E_k/K_BT + C,$ (2) 式中: I_{ki} 为光谱的积分强度; λ 为谱线的中心波长; g_k 为谱线上的简并能级; A_{ki} 为跃迁概率; E_k 为谱线 上能级能量; K_B 为玻尔兹曼常数;T为等离子体温 度;C为常数;k、i为等离子体激发态能级级别。利 用(2)式左边 ln($\lambda I_{ki}/g_k A_{ki}$)和谱线上能级能量 E_k 进行线性拟合,获得直线的斜率 - 1/K_BT,从而求 得等离子体温度 T。本实验选取用于计算等离子体 温度的谱线分别是 Fe I407.17 nm、Fe I407.37 nm、 Fe I407.84 nm、Fe I411.29 nm 和 Fe I414.77 nm, 对应这些谱线的物理参数如表 1 所示,谱线参数来 源于 NIST^[24]。

表	1 用于	计算等	离子体法	温度的	Fe I	谱线	参数表
	Table 1	l Fe I	spectral	line p	aram	eters	for
	ca	lculati	ng plasn	na tem	perat	ure	

Wavelength /nm	E_k /eV	g k	A_{ki} /s ⁻¹
407.17	4.65	5	7.64×10^{7}
407.37	6.31	3	1.68×10^{7}
407.84	5.65	3	4.55×10^{6}
411.29	7.19	13	1.10×10^{7}
414.77	4.47	7	$4.36 imes 10^{5}$

根据选择的 Fe I 谱线,获得相应强度并以 $ln(\lambda I_{ki}/g_kA_{ki})$ 值对 E_k 作图,拟合出回归方程,根据斜率得到等离子体的激发温度值。图 7 为典型等离子体温度 Boltzmann 图。







图 8 所示是不同导轨位置下等离子体温度随样 品距离的变化趋势图,可以看出,样品距离对等离子 温度有很大影响,总体变化趋势与光谱强度、元素谱 线强度相当,呈现先增强后减弱的变化趋势。在导 轨位置为4 mm、样品距离为3.64 m 处达到峰值,当 样品距离大于 3.64 m 时温度明显降低。在导轨位 置为 12 mm、样品距离为 2.29 m 处达到峰值。当样 品距离大于 2.29 m 时,相比于导轨位置为 4 mm 时 达到峰值后温度的下降趋势,导轨位置为 12 mm 时 温度下降趋势明显剧烈。随着样品距离的增加,激 光功率密度先变大后减小,同时,遥测系统采集到的 等离子体区域中的等离子体羽也发生变化,所以计 算得到的等离子体温度变化为激光功率密度和等离 子体羽两者的综合作用^[25]。



图 8 不同导轨位置下等离子体温度随样品距离的变化 Fig. 8 Variation of plasma temperature with sample distance at different rail positions

4 结 论

基于共轴 Schwarzschild 望远镜搭建了遥测 LIBS系统,实验结果显示,被凸面镜反射到凹面反 射镜处的激光束与样品相互作用时,发射光谱强度、 相对标准偏差、光谱相似度以及等离子体温度均与 样品距离密切相关。样品位置波动对等离子体温 度、特征谱线强度和相对标准偏差有显著影响,而光 谱相似度则在一定范围内保持稳定,这表明在一定 样品距离下,光谱信号允许一定范围的样品位置波 动。在一定相似度情况下,样品位置波动允差随样 品距离的增加呈线性递增。当前系统聚焦范围为 1.9~4.1 m,在光谱相似度为0.99时,其样品位置波 动允差的范围为70~220 mm。在一定聚焦距离情 况下,确定光谱分析所允许的样品位置波动允差,有 助于提高 LIBS 现场采集光谱的重复性和后期光谱 分析的准确性。

参考文献

[1] Zeng Q, Pan C Y, Li C Y, et al. Online monitoring of corrosion behavior in molten metal using laserinduced breakdown spectroscopy [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 142: 68-73.

- [2] Lednev V N, Sdvizhenskii P A, Grishin M Y, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for threedimensional elemental mapping of composite materials synthesized by additive technologies [J]. Applied Optics, 2017, 56(35): 9698-9705.
- [3] Xiu J S, Liu S M, Wang K K, et al. Analytical investigation of Cu(In, Ga)Se₂ thin films using laser induced breakdown spectroscopy technology[J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(12): 286-292.
 修俊山,刘世明,王琨琨,等.基于激光诱导击穿光 谱技术的铜铟镓硒纳米薄膜的分析探测研究[J].中国激光, 2018, 45(12): 1211002.
- [4] Hudson S W, Craparo J, de Saro R, et al. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) in molten metal processing[J]. Metallurgical and Materials Transactions B, 2017, 48(5): 2731-2742.
- [5] Han D, Joe Y J, Ryu J S, et al. Application of laserinduced breakdown spectroscopy to Arctic sediments in the Chukchi Sea[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 146: 84-92.
- [6] Yang Y X, Kang J, Wang Y R, et al. Supersensitive 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.
 [7] Singh P, Mal E, Khare A, et al. A study of archaeological pottery of Northeast India using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. Journal of Cultural Heritage, 2018, 33: 71-82.
- [8] Lazic V, Vadrucci M, Fantoni R, et al. Applications of laser-induced breakdown spectroscopy for cultural heritage: a comparison with X-ray fluorescence and particle induced X-ray emission techniques[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 149: 1-14.
- [9] de Giacomo A, Dell'Aglio M, de Pascale O, et al. Laser induced breakdown spectroscopy methodology for the analysis of copper-based-alloys used in ancient artworks[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008, 63(5): 585-590.
- [10] Jagdish P S, Surya N T. Laser-induced breakdown spectroscopy[M]. Oxford: Elsevier, 2013.
- [11] Multari R A, Foster L E, Cremers D A, et al. Effect of sampling geometry on elemental emissions in laserinduced breakdown spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 1996, 50(12): 1483-1499.
- [12] Wang J G, Chen X L, Fu H B, et al. Influence of

lens-to-sample distance on laser-induced plasma[J]. Acta Optica Sinica, 2014, 34(9): 0930006.

王静鸽, 陈兴龙, 付洪波, 等. 透镜到样品的距离对 激光诱导等离子体的影响 [J]. 光学学报. 2014, 34(9): 0930006.

- [13] Lin Z X, Li J, Lu J D, et al. Influence of lens to samples distance on laser-induced breakdown spectroscopy measurement [J]. Journal of Huazhong University of Science and Technology(Nature Science Edition), 2009, 37(4): 17-20.
 林兆祥,李捷,陆继东,等.透镜到样品表面距离对 LIBS 测量的影响[J]. 华中科技大学学报(自然科学 版), 2009, 37(4): 17-20.
- [14] Guo J, Shao J F, Wang T F, et al. Optimization of distances between the target surface and focal point on spatially confined laser-induced breakdown spectroscopy with a cylindrical cavity[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(2): 367-372.
- [15] Yang X, Li S Y, Jiang Y F, et al. Influence of distance between focusing lens and sample surface on laser-induced breakdown spectroscopy of brass at different sample temperatures [J]. Acta Physica Sinica, 2019, 68(6): 065201.
 杨雪,李苏宇,姜远飞,等.不同样品温度下聚焦透镜到样品表面距离对激光诱导铜击穿光谱的影响[J].物理学报, 2019, 68(6): 065201.
- [16] Zhang D. Influence of distance between focal point and sample surface on laser-induced breakdown spectroscopy [D]. Changchun: Jilin University, 2019: 26-27.
 张丹. 焦点到样品表面距离对激光诱导击穿光谱的 影响[D]. 长春:吉林大学, 2019: 26-27.
- [17] Han Z Y, Pan C Y, An N, et al. The auto-focusing remote laser-induced breakdown spectroscopy system
 [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(2): 304-308.
 韩振宇,潘从元,安宁,等.自动聚焦激光诱导击穿

光谱远程测量系统[J].光谱学与光谱分析,2015, 35(2):304-308.

- [18] Bassiotis I, Diamantopoulou A, Giannoudakos A, et al. Effects of experimental parameters in quantitative analysis of steel alloy by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 671-683.
- [19] Rodgers J L, Nicewander W A. Thirteen ways to look at the correlation coefficient[J]. The American Statistician, 1988, 42(1): 59-66.
- [20] Zhao F G, Zhang Y, Zhang L, et al. Laser-induced plasma characterization using self-absorption quantification method[J]. Acta Physica Sinica, 2018,

67(16):165201. 赵法刚,张宇,张雷,等.基于自吸收量化的激光诱 导等离子体表征方法[J].物理学报,2018,67(16):

165201.

- [21] Yang D P, Li S Y, Jiang Y F, et al. Temperature and electron density in femtosecond filament-induced Cu plasma[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(11): 115201.
 杨大鹏,李苏宇,姜远飞,等.飞秒激光成丝诱导 Cu 等离子体的温度和电子密度[J].物理学报, 2017, 66(11): 115201.
- [22] Wang Q Y, Chen A M, Wang Y, et al. Spectral intensity clamping in linearly and circularly polarized femtosecond filament-induced Cu plasmas [J]. Journal

of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33(7): 1154-1157.

- [23] Chen A M, Jiang Y F, Wang T F, et al. Comparison of plasma temperature and electron density on nanosecond laser ablation of Cu and nano-Cu [J]. Physics of Plasmas, 2015, 22(3): 033301.
- [24] NIST. Atomic spectra database[DB/OL]. (2019-10-01) [2019-10-07]. https: // www.nist.gov/pml/ atomic-spectra-database.
- [25] Barthélemy O, Margot J, Chaker M, et al. Influence of the laser parameters on the space and time characteristics of an aluminum laser-induced plasma
 [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2005, 60(7/8): 905-914.