

LIBS 用于气溶胶分析的研究与应用进展[†]

王华东^{1,2}, 倪志波¹, 付洪波^{1,2}, 贾军伟^{1,2}, Markus W. Sigrist^{1,3}, 董凤忠^{1,2*}

(1 中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031;

2 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026;

3 ETH Zürich, Institute for Quantum Electronics, Otto-Stern-Weg 1, CH-8093 Zurich, Switzerland)

摘 要: 激光诱导击穿光谱 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 技术作为一种多元素实时检测技术, 已被众多研究者用于气溶胶成分的原位在线分析。对近年来 LIBS 技术应用于大气气溶胶的研究概况和进展进行了简要综述: 简述了 LIBS 技术的原理与特点, 分析了 LIBS 用于气溶胶检测的影响因素, 总结了 LIBS 用于气溶胶分析的研究概况, 并介绍了 LIBS 在大气环境及工业过程中的应用实例。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 气溶胶; 粒径分布; 重金属

中图分类号: TN249

文献标识码: A

文献编号: 1673-6141(2016)05-0347-014

Research and Application Progress of LIBS in Aerosols Analysis

WANG Huadong^{1,2}, NI Zhibo¹, FU Hongbo^{1,2}, JIA Junwei^{1,2},
MARKUS W. Sigrist^{1,3}, DONG Fengzhong^{1,2*}

(1 Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China;

2 University of Science and Technology of China, Hefei 230022, China;

3 ETH Zürich, Institute for Quantum Electronics, Otto-Stern-Weg 1, CH-8093 Zurich, Switzerland)

Abstract: As a very convenient technique, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been used for *in-situ* and on-line analysis of aerosol by many researchers. The research profiles and progress of LIBS used for aerosol analysis in recent years are briefly reviewed. The principle and features of LIBS analysis are described. Factors that influence the LIBS for aerosol detection are analyzed. The experiments about LIBS analysis for aerosols are summarized. LIBS applications in the region of atmospheric environment and industrial processes are also introduced.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy; aerosol; particle size distribution; heavy metal

收稿日期: 2016-07-20

基金项目: Supported by National Natural Science Foundation of China (国家自然科学基金, 61505223, 11204320, 11204319, 41405034), National Key Technology Research and Development Program of the Ministry of Science and Technology of China (国家科技支撑计划项目, 2014BAC17B03), Instrument Developing Project of the Chinese Academy of Sciences (中国科学院科研装备研制项目, YZ201315)

* 通信联系人. E-mail: fzdong@aiofm.ac.cn

†: 特邀稿

1 引 言

近年来,雾霾频发,直接影响了人们的日常生活,因气溶胶引起的大气环境问题已引起人们越来越多的关注。雾霾是大气中各种悬浮颗粒物的笼统表述,其中雾主要是由微小液滴或冰晶等组成的气溶胶系统,霾则是由灰尘、酸类或碳氢化合物等颗粒物组成的气溶胶系统。尽管大气气溶胶占地球大气成分的比例较小,但其影响不容忽视,近年来多起轰动全球的环境污染事件都与其密切相关^[1]。研究证实气溶胶颗粒物能够对呼吸系统造成伤害,且颗粒物的大小决定了它们对人类呼吸道的危害程度^[1-2]。空气动力学粒径小于 $2.5\ \mu\text{m}$ 的颗粒物($\text{PM}_{2.5}$),因其粒径较小,更易进入人体危害人类健康,且其比表面积较大,易吸附有毒物质,如重金属、有毒微生物等,准确表征气溶胶理化性质对评价气溶胶危害的大小尤为重要。

激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS),又称激光诱导等离子体光谱(laser-induced plasma spectroscopy, LIPS),利用激光诱导等离子体作为光源,通过对激光诱导等离子体发射光谱分析获取物质的元素组成及含量^[3]。激光诱导等离子体在上世纪60年代初被发现后很快作为等离子体发射光源被用于物质成分分析^[4-5],而后众多科研工作者针对固体^[6-7]、液体^[8-9]、气体^[10-11]等各种物态的样品分别开展了LIBS分析研究。同时,LIBS分析被用于多个领域,包括地质样品分析^[12]、土壤成分检测^[13]、爆炸物品检测^[14]以及空间探测^[15-16]等。

80年代初,Cremers和Radziemski等^[17-20]共同开展了LIBS在气溶胶方面的研究,检测了包括氟、氯、硫、钠、磷、砷、汞、镉、铅、锌等在内的众多元素,验证了LIBS用于气溶胶分析研究的可行性。其后,美国佛罗里达大学的Hahn及其合作者针对气溶胶的粒径和分立特性对LIBS分析的影响做了大量工作,研究了激光诱导气溶胶等离子光谱的物理过程,提出了激光诱导气溶胶产生等离子体过程的采样分析模型^[21-25]。圣迭戈加

利福尼亚大学Buckley也曾与Hahn合作^[26],后进入TSI公司,开展了生物气溶胶^[27]、 $\text{PM}_{2.5}$ ^[28]、 TiO_2 气溶胶^[29]等多个类型气溶胶的LIBS分析检测。德国慕尼黑工业大学的Niessner等及其合作者主要开展了LIBS在气溶胶颗粒物在线检测方面的研究,其中以Neuhauser的工作较为完善,涵盖离线分析、准在线与在线分析^[30-32]。美国橡树岭国家实验室Cheng等^[33-35]也开展了LIBS在气溶胶检测方面的研究应用。法国INERIS的Dutouquet等^[36-39]则主要针对工业排放开展了LIBS在燃烧过程中气溶胶颗粒物排放在线监测方面的研究工作。

国内也有课题组开展了LIBS用于气溶胶颗粒物分析方面的研究。中国科学院安徽光机所方黎等^[40-42]主要开展了LIBS用于气溶胶分析的实验研究。山西大学尹王保等^[43-44]则设计了用于发电厂煤粉在线分析的LIBS系统,并分析了煤粉气溶胶对LIBS检测结果的影响。华南理工大学陆继东等^[45-46]同样针对LIBS用于煤粉的检测开展了LIBS用于煤粉流的直接分析研究,研究了颗粒物粒径对LIBS分析结果影响。

LIBS作为一种多元素快速检测技术,能够实现气溶胶中多元素成分及含量的原位在线监测,在气溶胶污染危害监测及评价方面具有重要应用价值^[47]。本文主要介绍了LIBS在气溶胶分析方面的研究应用,重点讨论了影响LIBS用于气溶胶分析的因素,并列举了LIBS在气溶胶颗粒物在线监测方面的应用实例。

2 LIBS 原理及特点

LIBS系统一般由激光器、光谱仪以及用于仪器控制和数据分析的计算机组成。其原理是脉冲激光聚焦至样品实现样品激发,被激发的样品经历升温气化、激发电离、辐射冷却等过程形成等离子体。等离子体发射光通过耦合光路收集进入光谱仪得到等离子体光谱。根据原子辐射跃迁机制,线状光谱谱线的波长对应元素的种类,而谱线的强度则与元素的含量相关。通过对等离子体

发射光谱数据进行分析即可确定样品的元素组成及含量。

由于脉冲激光聚焦后能量密度非常高,理论上可以将任何物态(固态、液态、气态)的样品激发形成等离子体,即 LIBS 技术可以分析任何物态的样品。另外,聚焦后的激光光斑较小,激发导致的样品损耗几乎可以忽略,对于一些样品可认为是无损的。根据原子能级的跃迁机制,几乎所有的元素都能被激发形成等离子体,且都会发出特征谱线,考虑到激光束聚焦能量和光谱仪测量范围的限制,LIBS 可以分析元素周期表中绝大多数的元素。另外,LIBS 简单的分析过程和较快的分析速度使其易于与其它技术结合,能够实现在线监测。综上所述,激光诱导击穿光谱分析具有以下特点:(1)能够对各种形态的样品进行分析;(2)几乎无损;(3)能够分析元素周期表中绝大多数的元素,且能够实现多种元素同时分析;(4)多数情况无需样品制备,可实现在线分析;(5)能够与其他分析仪器联用,实现分析仪器之间的功能互补。

3 LIBS 用于气溶胶分析实验研究

与 LIBS 用于固体和液体样品分析相似,LIBS 用于气溶胶分析的实验也包括双脉冲分析^[48]和遥测分析^[49-50],分析方法同样涵盖无标分析^[51]、化学计量学分析^[52-53]等。这里主要针对 LIBS 用于气溶胶分析的特殊性,分别从 LIBS 用于气溶胶分析的定量研究、作用机制以及联用分析来进行概述。

3.1 LIBS 用于气溶胶的定量分析研究

Radziemski 和 Cremers 等^[17]最早开展的 LIBS 用于气溶胶的分析研究即通过脉冲激光直接激发气溶胶粒子,研究了激光诱导气溶胶等离子体的温度、电子密度以及发射谱线的时间特性,指出:在前 500 ns 内,连续光谱较强;在 1 μ s 以后,等离子体达到局部热力学平衡(local thermodynamic equilibrium, LTE)。随后又对气溶胶中的

其他元素进行了分析^[18],分析结果表明,在低浓度时校准曲线的线性较好,高浓度时出现饱和,曲线弯曲。作者认为浓度越大气溶胶颗粒粒径越大,而激光器的能量固定,高浓度情况下没有足够的激光能量用于颗粒物的完全蒸发,出现校准曲线斜率下降的现象。

表 1 给出了 Radziemski 等^[17-18]通过 LIBS 直接分析得到的各种元素的检测限。其中铍元素的检测限为 0.0006 μ g/g,相当于 0.7 μ g/m³,其精密度为 30%。针对 LIBS 直接分析气溶胶检测限较高且精密度较差的问题,Cremers 等^[19]将滤膜采样富集与 LIBS 分析相结合,对气溶胶中的铍元素进行了分析检测。他们采用柱面镜代替球面镜用于激光束的聚焦以增加对滤膜表面气溶胶样品的采样率,在几 min 内完成较大区域的分析,提高了富集采样分析方法的速度。对于粒径在 0.5~5 μ m 的粒子,获得检测限为 0.45 ng/cm²,精密度为 4%,相当于 3.6 ng 的样品曝露于 32 mm 直径的滤膜片上。对于较低浓度的气溶胶样品,则可通过延长富集采样时间实现检测,如含量为 0.2 μ g/m³的气溶胶,可在 27 s 内完成富集,达到 LIBS 分析的检测限。

由于滤膜分析方法能够对气溶胶进行有效的富集,其他研究者也采用该方法对其他元素进行了分析。Awan^[54]等通过滤膜采样方法将气溶胶颗粒物转化为固体样品进行分析检测,研究了激光能量、延迟时间、透镜和样品表面间的距离等实验参数对测量结果的影响,优化了 LIBS 测量气溶胶颗粒的实验参数;在此基础上,针对锌、镉和铅元素在 50~500 ppm 范围内的样品进行了 LIBS 分析,获得了较好的线性定标结果,如表 1 所示,获得 3 种元素的检测限在 29~48 ppm 范围内。Kwak 等^[52]同样采用滤膜采样方法,对 PM10(空气动力学粒径小于 10 μ m 的颗粒物)样品中的重金属元素进行了分析,利用 LIBS 光谱数据和 ICP-MS 测量结果建立了校准曲线,同时采用化学计量学方法分析不同来源 PM10 的 LIBS 光谱数据,实现对 PM10 来源的区分。

表 1 LIBS 用于气溶胶定量分析结果

Table 1 Quantitative analysis results of aerosols using LIBS

元素谱线	检测限	特点	参考文献
Be II:313.1 nm	Be: 0.0006 $\mu\text{g/g}$	气溶胶颗粒定量分析	[17]
Na I:588.9 nm	Na:0.006 $\mu\text{g/g}$		
P I:253.3 nm	P: 1.2 $\mu\text{g/g}$		
As I:228.8 nm	As:0.5 $\mu\text{g/g}$		
Hg I:253.6 nm	Hg:0.5 $\mu\text{g/g}$		
Cd: 228.8 nm	Cd: 0.019 $\mu\text{g/g}$ (0.019 mg/m^3)	气溶胶颗粒定量分析	[18]
Pb: 405.8 nm	Pb: 0.21 $\mu\text{g/g}$ (0.21 mg/m^3)		
Zn: 481.1 nm	Zn: 0.24 $\mu\text{g/g}$ (0.24 mg/m^3)		
Be II:313.1 nm	0.45 ng/cm^2 (0.5~5 μm)	滤膜采样富集定量分析	[19]
Zn: 330.294 nm	32.6 ppm	滤膜采样富集定量分析	[54]
Cd:643.847 nm	29.4 ppm		
Pb:280.2 nm	48.8 ppm		

3.2 LIBS 用于气溶胶分析的作用机制

气溶胶样品因其自身的离散特性,使其与 LIBS 用于固体、液体等样品的分析存在巨大差异,不少研究者研究了激光诱导气溶胶粒子的作用机制^[55-56]。Carranza 等^[57]在研究硅球粒子的激光诱导等离子体蒸发现象时,依据 Hahn 等^[22,58]所提出的采样率计算方法,分别采用激光聚焦体积和等离子体体积预测采样率,而后与实际采样率进行比较。当采用等离子体体积作为采样体积进行计算采样率时,与实际采样率结果匹配较好,得出气溶胶颗粒蒸发的主要机制是等离子体与颗粒物相互作用的结果。

另外, Hohreiter 等^[59]分别对校准流中气相和亚微米固相微粒进行了 LIBS 分析。通过比较两种物相中碳元素校准曲线发现,对于气相分析物,尽管碳元素存在的化合物形式不同,但其校准曲线偏差相对较小;与气相分析物相比,固相分析物的校准曲线斜率则较大,两种物相条件下的校准曲线斜率最大相差 8 倍。另外,两种物相条件下等离子体的温度和电子密度则保持一致。针对这一现象,作者提出了一个物理模型用以解释物相差异所带来的影响,以解释 LIBS 用于气溶

胶分析的作用机制:相对于气相物质,固相微粒的质量较大,也即惯性较大,在激光诱导等离子体的过程中,固相微粒不易被冲击波影响;而气相物质则不同,由于其质量相对较小,受冲击波影响作用时快速扩散开,从而导致等离子体区域内的气体浓度降低,发射谱线强度减弱。

正是由于固相和气相分析物 LIBS 光谱信号的差异, Asgill 等^[60]等利用单脉冲和双脉冲 LIBS 结合,用于分析气溶胶样品中同种元素的气相形式和固相形式含量的比例。通过实验分析了 LIBS 信号响应随气相和固相样品含量比例的变化,证实了 LIBS 方法在分析气雾剂中相同元素的气相和固相含量比例的能力,从而也验证了 Hohreiter 等^[59]的研究结果。

3.3 LIBS 联用技术用于气溶胶分析

气溶胶分析检测不仅包括成分分析,同样也包括粒径等物理特性分析。正是由于 LIBS 分析实验结构易于集成的特点,不少研究者结合其他分析技术对气溶胶进行分析研究。Ottesen 等^[20]将光散射技术与 LIBS 技术相结合,在获取单个粒子速度和粒径的同时,对气溶胶粒子进行 LIBS 分析以获取元素成分。研究结果表明 LIBS 对煤质颗粒

物具有较高的灵敏度, 验证了 LIBS 多组分检测的能力。国内也有研究者结合光散射与 LIBS 对气溶胶进行分析的研究, 方黎等^[41-42]报道了他们采用光散射技术测量气溶胶粒径和 LIBS 进行气溶胶检测分类研究, 分别获得了气溶胶的动力学粒径分布和 LIBS 光谱数据, 并针对 LIBS 光谱进行了聚类分析。

激光诱导荧光技术^[61](laser-induced fluorescence, LIF) 能够利用生物气溶胶的荧光特性区分生物气溶胶与其他气溶胶, 但有时也会受到非生物气溶胶颗粒物荧光的影响。Saari 等^[61]采用电动平衡 (electro-dynamic balance, EDB) 辅助 LIBS 技术与 LIF 联用于生物气溶胶分析, 实现了单个真菌孢子和细菌在线分析, 发现细菌中钙元素的含量比真菌孢子中高 3 个数量级, 证实了 LIBS 与 LIF 的联用能够实现不同气溶胶类型的区分, 在对大气中不同类型的气溶胶进行在线分析方面具有较大的潜力。

4 影响气溶胶 LIBS 分析的因素

与 LIBS 用于固体分析一样, LIBS 用于气溶胶的分析, 同样受到载气性质、基体效应等的影响。另外, 由于气溶胶的离散分布特性, LIBS 用于气溶胶的分析还会受到气溶胶粒径及分立特性的影响。

4.1 载气性质

Buckley 等^[62]通过对氮气和空气两种条件下的气溶胶样品分析发现, 随着氧气含量的增加, 铅元素 405.8 nm 谱线和铍元素 234.9 nm 谱线下降剧烈, 而铍元素 313.1 nm 谱线则下降不明显, 同时氧气的存在也对铬元素 429.0 nm 谱线具有一定的增强效应。

Palazzo 等^[63]在此基础上, 也研究了氧气加入对激光诱导气溶胶产生等离子体的影响。他们分别采用氮气、空气、50% 氧气加入氮气作为载气, 研究了不同载气条件下的等离子体特征和校准曲线变化。采用氯化铜溶液制备气溶胶, 分析了等离子体参数: 温度、电子密度, 以及以铜元

素 324.7 nm 谱线强度的定标曲线。结果表明等离子体温度和电子密度没有实质性差异, 而相较于空气, 氮气环境下获得的校准曲线斜率较大, 另外, 氧气的加入对铜元素发射谱线影响明显, 其前期出现明显增强, 而后期猝灭也更快, 对铜元素的其他发射谱线也观测到类似 324.7 nm 谱线的行为。

4.2 基体效应

Diwakar 等^[24]详细研究了伴随物质 (基体成分) 变化对 LIBS 光谱信号的影响, 通过改变伴随物含量, 分析了含钠、含镁气溶胶颗粒物的时间分辨光谱。时间分辨光谱测量结果表明, 当分析物与伴随物比例从 1:9 变为 1:19 时, LIBS 信号增强最高可达 50%。另外, 作者以元素的离子线与中性线发射强度比率作为温度评价的特征, 分析了镁镉气溶胶颗粒附近等离子体温度的时间特点; 测量结果表明局部等离子体温度随伴随物含量的变化而变化。气溶胶颗粒物的基体效应, 是影响等离子体特性变化的重要因素。同时, 也可以看出伴随物的影响随时间延迟增加而降低, 因此选择合适的时间延迟对 LIBS 分析有一定的益处。

Essien^[18]在对气溶胶中的钙、铅和锌元素进行 LIBS 分析时, 研究了易电离元素对激光诱导等离子体的影响, 通过在分析物中加入氯化钠, 研究铅元素 405.78 nm 谱线的变化, 在相同的延迟条件下, 钠元素的存在使得连续背景下降了约 30%。同时, 作者还分析了不同的化合物形式的元素, 其 LIBS 光谱的差异。在分析铅元素 405.78 nm 谱线时, 分别采用氯化铅和硝酸铅, 得到其发射谱线强度在 10% 范围内保持恒定; 而对于氯化钙和硝酸钙, 氯化钙的钙元素谱线强度较硝酸钙高 27%。而 Cremers^[19]在研究氯化铍和硝酸铍的铍元素时, 发现两者之间的光谱差异较小。可以看出, 元素的化合物形式, 对其 LIBS 光谱也有一定的影响, 但针对不同的元素略有差异。同时, 他们还研究了气溶胶含水量对 LIBS 光谱分析的影响, 结果表明干燥气溶胶与潮湿气溶胶校准曲线相似, 在低浓度校准曲线呈线性, 高浓度出现

饱和, 曲线斜率下降; 但干燥气溶胶的信号强度比潮湿气溶胶信号强度高 30%。

4.3 粒径

正如前面所提到的, LIBS 分析结果受诸多因素影响, 其颗粒物尺寸影响则是 LIBS 用于气溶胶分析所独有的。Cremers 等^[19]在结合滤膜采样方法进行 LIBS 分析时, 对不同粒径的粒子进行了比较分析。针对 0.5~5 μm 和 0.05 μm 粒径的粒子, 其校准曲线在低浓度线性较好, 高浓度因自吸收而使斜率变小; 而对于 15 μm 粒径的颗粒物, 其校准曲线在高浓度出现无法解释的增加现象; 另外, 通过实验得到敏谱线信号强度随着粒径减少而增加, 粒径为 0.5~5 μm 样品的谱线强度比粒径为 15 μm 的样品谱线强度高一个数量级。

Vors 等^[64]为评估 LIBS 原位检测能力, 开展了 LIBS 用于含碳颗粒物原位检测的实验。通过对氮气环境下的含碳粒子进行 LIBS 分析发现, 当粒径大于 5 μm 时, LIBS 发射谱线强度比预期值要低, 作者认为粒径越大, 粒子完全激发所消耗的能量越高。在其所设定的实验条件下, 脉冲激光不足以提供足够的能量实现 5 μm 粒子的完全气化。Carranza 等^[57]同样分析了气溶胶粒径对激光诱导等离子体过程的影响, 依据原子发射谱线和质量的线性关系, 得出 320 mJ 脉冲激光完全蒸发单个硅球粒子的粒径上限为 2.1 μm 。

正是由于等离子体体积、颗粒物浓度和目标分析物粒径等因素的影响, Hahn 等^[21-22]通过对 LIBS 进行气溶胶分析的采样规律的研究, 在良好表征的实验条件下, 仅采用 LIBS 技术实现了对气溶胶尺寸、质量和元素的分析。对于满足单颗粒采样条件的低浓度气溶胶, LIBS 能够实现对单个气溶胶粒子的分析。结果表明, 对于含钙和含镁颗粒物, 其最小可探测粒径达到 175 nm, 相当于最小可探测质量 3 fg。

4.4 分立特性

在 LIBS 用于气溶胶的分析研究中, 很多研究者都提到气溶胶颗粒的分立特性对 LIBS 分析结果的影响, 即直接进行光谱平均处理往往不能

得到较好的结果, 有时甚至无法得到结果^[49,65], 影响 LIBS 检测的性能。

Hahn 等^[58]针对金属发射谱线检测的研究表明, 由于气溶胶颗粒物的分立特性, 多个光谱平均的方法并不能得到很好的结果。文章指出激光诱导气溶胶形成等离子体的过程实际是对气溶胶粒子的采样分析过程, 采样的效率受激光诱导等离子体的有限体积、颗粒物浓度等因素影响。针对较低浓度、尺寸在亚微米量级的气溶胶颗粒物, 他们提出了随机抽样模型用于描述其激光诱导等离子体过程, 在此基础上又提出了条件分析方法, 以提高 LIBS 对气溶胶颗粒物分析的灵敏度, 即先通过条件判断对所得光谱进行预筛选, 以有效采样光谱平均代替所有光谱平均, 而后进行 LIBS 分析。

Carranza 等^[25]以单分散系 2.5 μm 硅气溶胶为研究对象, 通过分析其 288.1 nm 发射线, 详细研究了条件数据分析方法。在条件数据分析方法中, 分别采用信噪比和峰值背景比作为条件判断的特征值, 分析两种条件下阈值设定对单个气溶胶粒子是否被击中判断结果的影响。结果表明, 提高作为条件判断特征值的阈值时, 相应的命中率就会下降, 同时错误命中率也会下降, 阈值选择对结果影响比较大; 基于信噪比的条件数据分析方法相对基于峰值背景比的方法具有更好的鲁棒性。

同样由于气溶胶颗粒物的分立特性, Alonso 等^[49]在研究 LIBS 遥测分析时也发现所有光谱直接平均的方法不能得到满意的结果。与 Hahn 等不同, 他们认为所得光谱信号的波动特性反映了浓度信息, 利用连续脉冲激发所得光谱信号标准偏差代替平均值进行校准分析。实验结果表明, 与传统的多脉冲直接平均相比, 其检测限达到 55 ppm, 而多脉冲直接平均则不能得到分析结果。

5 LIBS 用于气溶胶分析应用

LIBS 用于气溶胶分析具有快速便捷的特点, 且能够实现原位在线分析, 因此有不少研究者在

进行 LIBS 分析研究的同时,开展了相关的应用研究。Radziemski 等^[17]在最早开展气溶胶研究的同时也进行了一些现场实验。他们利用真空泵将含敏空气样品直接抽入样品腔进行 LIBS 分析。由于采用光电倍增管作为探测器,只观测到了一些尖峰信号。结合其后研究者的结果来看,这主要是由于气溶胶分立特性导致采样率较低造成的,在数据处理上需要做一定的改进。此外他们还在杨百翰大学 (Brigham Young University) 煤气化炉以及 Morgantown Energy Technology Center 的煤气化炉上开展了在线分析的实验。紧随其后,其他研究者也开展了 LIBS 现场应用研究,包括针对大气环境的气溶胶颗粒分析和针对管道排出的气溶胶颗粒物分析。

二氧化硅颗粒的吸入常常导致矽肺。尤其对于工作在采矿环境中的工人,如果长期暴露于含硅气溶胶环境下,则会增加患病几率。McLaughlin 等^[66]指出,采矿过程中可吸入二氧化硅含量评价的标准方法是先进行样品采集,而后送入实验室进行分析,这通常需要一到两周的时间;而在现场操作过程中,环境条件往往变化迅速,这就需要对环境含硅气溶胶含量变化快速响应的分析仪器,从而实现对含硅气溶胶含量的实现监测。针对这一需求,他们研制了用于环境含硅气溶胶含量评价的便携式分析仪器 (如图 1 所示),通过滤膜条带对气溶胶样品进行富集,然后移动滤膜条带至 LIBS 分析区域进行 LIBS 分析。分析结果如表 2 所示,证实了 LIBS 用于采矿环境含硅气溶胶快速分析的能力。另外,通过延长采样富集时间,可实现对更低浓度含硅气溶胶的测量。

针对排气管烟尘气溶胶的分析需要,Neuhauser 等^[30]发展了一种基于 LIBS 检测方法的气溶胶重金属污染物检测方法,用于快速分析气溶胶滤膜样品。他们首次将 LIBS 装置与滤膜样品自动化采样结合起来,有效地降低了直接分析的检测限,实现了气溶胶样品元素含量的准在线分析。他们搭建的用于排气管道气溶胶准在线分析的装置如图 2 所示,包含自动采样模块和 LIBS

分析模块。经滤膜富集的气溶胶连同滤膜被步进电机驱动至 LIBS 分析探头,滤膜移动过程中,实现对滤膜不同区域的 LIBS 光谱采集,而后进行光谱分析。如表 2 中所示,可以看出其对多数元素的检测限在 $\mu\text{g}/\text{m}^3$ 量级,满足当时德国清洁空气法案所规定的检测下限。

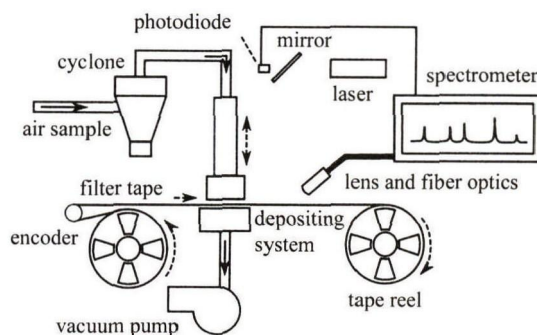


图 1 便携式 LIBS 分析仪器示意图

Fig.1 Schematic of the portable LIBS instrument

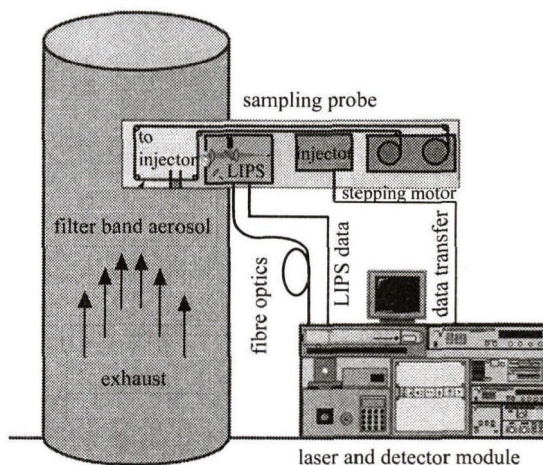


图 2 用于气溶胶准在线测量的 LIPS 实验装置

Fig.2 Experimental setup for quasion-line aerosol LIPS measurements

此外,Neuhauser 等^[31]还进行了 LIBS 的在线分析研究。在线分析装置示意图如图 3 所示,在线分析的采样方法是使气溶胶颗粒流通过一个石英管,并且在石英管中插入一个不锈钢管以约束气流的形态,从而提高气溶胶颗粒物的数密度。对铬元素的分析结果表明,该装置能够在线监测排气管道中的重金属元素,对铬元素的检测限达

表 2 LBIS 用于气溶胶准在线与在线分析结果

Table 2 Quasi online and online analysis results of aerosol using LIBS

元素谱线	检测限	特点	参考文献
Si:288.1 nm	Si: $2.3 \times 10^{-5} \text{mg/L}$	准在线分析自动滤膜采样	[66]
Cd I: 228.8 nm	Cd: $0.40 \mu\text{g}/\text{cm}^2 (1.20 \mu\text{g}/\text{m}^3)$	准在线监测自动滤膜采样	[30]
Ni II: 230.3 nm	Ni: $0.27 \mu\text{g}/\text{cm}^2 (0.81 \mu\text{g}/\text{m}^3)$		
As I: 235.0 nm	As: $0.44 \mu\text{g}/\text{cm}^2 (1.32 \mu\text{g}/\text{m}^3)$		
Co I: 238.4 nm	Co: $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2 (0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3)$		
Mn II: 259.4 nm	Mn: $0.03 \mu\text{g}/\text{cm}^2 (0.09 \mu\text{g}/\text{m}^3)$		
Sb I: 259.8 nm	Sb: $0.28 \mu\text{g}/\text{cm}^2 (0.84 \mu\text{g}/\text{m}^3)$		
Cr II: 267.7 nm	Cr: $0.04 \mu\text{g}/\text{cm}^2 (0.12 \mu\text{g}/\text{m}^3)$		
Tl I: 276.8 nm	Tl: $0.10 \mu\text{g}/\text{cm}^2 (0.30 \mu\text{g}/\text{m}^3)$		
Sn I: 284.0 nm	Sn: $0.05 \mu\text{g}/\text{cm}^2 (0.15 \mu\text{g}/\text{m}^3)$		
V II: 292.5 nm	V: $0.09 \mu\text{g}/\text{cm}^2 (0.27 \mu\text{g}/\text{m}^3)$		
Cu I: 324.8 nm	Cu: $0.01 \mu\text{g}/\text{cm}^2 (0.03 \mu\text{g}/\text{m}^3)$		
Pb I: 405.8 nm	Pb: $0.06 \mu\text{g}/\text{cm}^2 (0.18 \mu\text{g}/\text{m}^3)$		
Cr: 520.6 nm	Cr: $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$	在线分析	[31]
As: 278.02 nm	As: $600 \mu\text{g}/\text{acm}^*$	在线监测 实验室校准	[67]
Be: 313.4 nm; 234.8 nm	Be: $<0.1 \mu\text{g}/\text{acm}; 1 \mu\text{g}/\text{acm}$		
Cd: 228.8nm; 326.11nm	Cd: $39 \mu\text{g}/\text{acm}; 120 \mu\text{g}/\text{acm}$		
Cr: 425.44nm	Cr: $6 \mu\text{g}/\text{acm}$		
Hg: 253.65nm	Hg: $680 \mu\text{g}/\text{acm}$		
Pb: 405.78nm	Pb: $68 \mu\text{g}/\text{acm}$		
Sb: 259.81nm	Sb: $120 \mu\text{g}/\text{acm}$		
As: 278.0 nm	As: $400 \mu\text{g}/\text{dscm}^{**}$	在线监测 条件分析方法	[65]
Be: 313.0 nm	Be: $2 \mu\text{g}/\text{dscm}$		
Cd: 228.8 nm	Cd: $5 \mu\text{g}/\text{dscm}$		
Cr: 283.6 nm	Cr: $5 \mu\text{g}/\text{dscm}$		
Hg: 253.7 nm	Hg: $80 \mu\text{g}/\text{dscm}$		
Pb: 405.8 nm	Pb: $20 \mu\text{g}/\text{dscm}$		

* $\mu\text{g}/\text{acm}$, micrograms per actual cubic meter^[67]; ** $\mu\text{g}/\text{dscm}$, micrograms per dry standard cubic meter^[65]

到 $14 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 满足当时对铬元素浓度 $1 \text{mg}/\text{m}^3$ 的检测要求。Zhang 等^[67] 也搭建了一套移动式 LIBS 系统用于气溶胶的在线分析。与 Neuhauser 在线分析不同, 他们主要针对分析系统的性能进行了测试和标定, 涵盖了更多的元素。如表 2 所示, 从

其分析结果可以看出针对铍和铬的分析结果检测限较低, 针对镉元素和铅元素的检测限分别为是 $39 \mu\text{g}/\text{acm}$ 、 $68 \mu\text{g}/\text{acm}$, 而汞、砷、锑等元素的检测限较高, 不能满足要求, 需要进一步的研究。

Buckley 等^[65] 搭建了用于气溶胶在线分析的

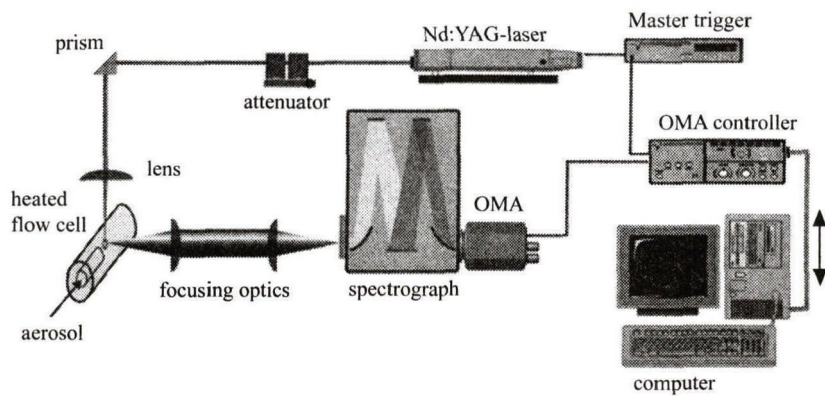


图 3 用于气溶胶在线测量的 LIBS 实验装置

Fig.3 Experimental setup for on-line aerosol LIBS measurements

LIBS 装置, 如图 4 所示为其用于在线监测的探头设计结构, 通过在排气管道侧壁开孔实现对管道内样品的直接分析。值得指出的是, 他们针对气溶胶颗粒物的分立特性提出了一种新的数据处理方法。在 LIBS 分析过程中, 由于气溶胶颗粒物的分立特性, 可能存在激光未击中气溶胶颗粒的情况, 因此直接进行光谱数据平均时会降低信噪比, 影响 LIBS 分析结果的检测限。他们在进行光谱分析时, 首先对光谱进行判断, 根据每一个光谱的特性判断其是否为击中气溶胶粒子得到的, 而后对击中得到的光谱数据进行平均, 再进行校准分析。作者指出, 对于击中效率在 2%~5% 区间的粒子, 信噪比提升约 25 倍, 有效降低了 LIBS 分析仪器的检测限。

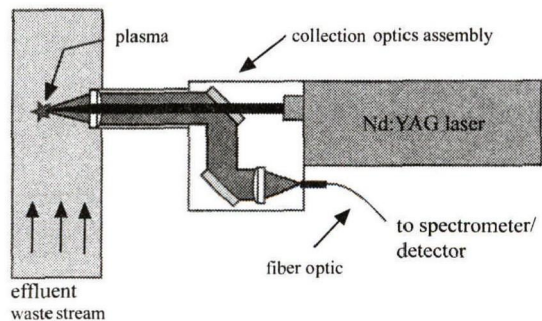


图 4 LIBS 在线监测系统探头示意图

Fig.4 Schematic of LIBS monitor system probe

Gallou 等^[37] 分析比较了两种不同的方法: LIBS 直接分析气溶胶颗粒物、结合滤膜采样富集的 LIBS 分析。实验装置包含一个气溶胶发生器, 产生的气溶胶被分为 4 路, 其用途分别为: 气溶胶粒径分析, 气溶胶中元素浓度分析 (参照), LIBS 直接激发分析, 结合滤膜采样的 LIBS 分析。分别建立了两种实验方案的定标曲线, 并对结果进行了比较。结果表明, 在作者所设定条件下, 测量时间相近时, 直接激发具有更低的检测限, 尽管滤膜采样分析方法可以通过改进以降低检测限, 但直接激发分析更易于实现在线分析。随后他们又搭建了用于排气管道的现场试验装置, 如图 5 所示, 包含 LIBS 直接分析和滤片富集采样^[39]。结果表明滤片富集采样方法受滤片影响, 不同的滤片校准曲线相差较大, 存在一定的基体效应; 对于直接分析过程, 在实验室建立的校准曲线与现场分析符合得很好。

从众多科研工作者的研究结果来看, LIBS 在大气环境气溶胶及工业排放的烟尘气溶胶检测方面具有快速响应的能力。结合滤膜采样方法可以实现对更低浓度气溶胶样品的检测, 而 LIBS 直接分析气溶胶样品则能够实现更加快速的分析, 检测限也可通过优化数据处理方法来提高。

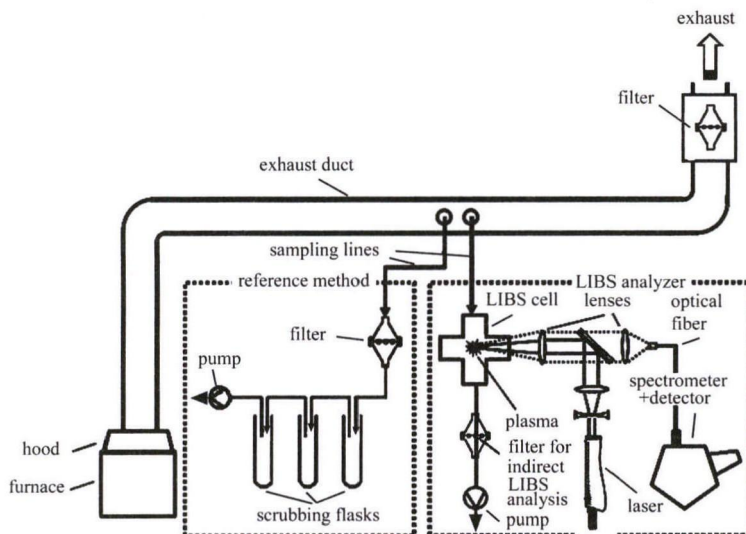


图 5 现场实验装置图

Fig.5 On-site experimental setup diagram

6 总 结

激光诱导击穿光谱作为一种原子发射光谱技术在元素分析方面具有重要的价值,这主要归功于其能够实现原位在线遥测分析的特点。从众多研究结果来看,很多影响 LIBS 分析结果的因素是 LIBS 分析自身的特性所导致的,但依然可以通过一些方法来避免:如气溶胶粒径的影响,可通过粒径分析进行标定;气溶胶分立的特性,可通过统计采样、条件分析来优化。值得指出的是,从研究的角度来说,发展适用范围更大的方法是必要的、有意义的;从应用的角度而言,发展适用于具体问题的解决方法则更具实际意义。尽管影响 LIBS 用于气溶胶分析的因素较多,但 LIBS 用于大气环境和工业过程中气溶胶颗粒物的准在线和在线监测也得到了验证。

参考文献:

- [1] Zhu Yuan, Zheng Haiyang, Gu Xuejun, et al. Detection of atmospheric aerosols [J]. *Environmental Science & Technology*, 2005, 28(s1): 175-177(in Chinese).
 - [2] Pope I C, Burnett R T, Thun M J, et al. Lung cancer, cardiopulmonary mortality, and long-term exposure to fine particulate air pollution [J]. *The Journal of American Medical Association*, 2002, 287(9): 1132-1141.
 - [3] Musazzi S, Perini U. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Theory and Applications* [M]. Germany: Springer Berlin Heidelberg, 2014.
 - [4] Brech F, Cross L. Optical microemission stimulated by a ruby maser [J]. *Applied Spectroscopy*, 1962, 16(3): 59.
 - [5] Cremers D A, Radziemski L J. *Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy* [M]. United States: John Wiley & Sons, Ltd, 2013.
 - [6] Chen Xinglong, Dong Fengzhong, Tao Guoqiang, et al. Fast lithology identification by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, 40(12): 237-242(in Chinese).
- 陈兴龙, 董凤忠, 陶国强, 等. 激光诱导击穿光谱在地质录井岩性快速识别中的应用 [J]. *中国激光*, 2013, 40(12): 237-242.

- [7] Wang J, Fu H, Ni Z, et al. Temporal and spatial evolution of laser-induced plasma from a slag sample [J]. *Plasma Science and Technology*, 2015, **17**(8): 649-655.
- [8] Zhu D H, Chen J P, Lu J, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for determination of trace metals in aqueous solution using bamboo charcoal as a solid-phase extraction adsorbent [J]. *Analytical Methods*, 2012, **4**(3): 819-823.
- [9] Wang X, Shi L L, Lin Q Y, et al. Simultaneous and sensitive analysis of Ag(I), Mn(II), and Cr(III) in aqueous solution by LIBS combined with dispersive solid phase micro-extraction using nano-graphite as an adsorbent [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, **29**(6): 1098-1104.
- [10] Cremers D A, Radziemski L J. Detection of chlorine and fluorine in air by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 1983, **55**(8): 1252-1256.
- [11] Mcnaghten E D, Parkes A M, Griffiths B C, et al. Detection of trace concentrations of helium and argon in gas mixtures by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, **64**(10): 1111-1118.
- [12] Tian Ye, Wang Zhennan, Hou Huaming, et al. Study of cuttings identification using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, **32**(8): 2027-2031(in Chinese).
田野, 王振南, 侯华明, 等. 基于激光诱导击穿光谱的岩屑识别方法研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, **32**(8): 2027-2031.
- [13] Yu Keqiang, Zhao Yanru, Liu Fei, et al. Study on soil elements detection with laser-induced breakdown spectroscopy: a review [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, **36**(3): 827-833(in Chinese).
余克强, 赵艳茹, 刘飞, 等. 激光诱导击穿光谱技术在土壤元素检测中的应用 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, **36**(3): 827-833.
- [14] Wang Q Q, Liu K, Zhao H, et al. Detection of explosives with laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Frontiers of Physics*, 2012, **7**(6): 701-707.
- [15] Wiens R C, Maurice S, Barraclough B, et al. The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) rover: body unit and combined system tests [J]. *Space Science Reviews*, 2012, **170**(1-4): 167-227.
- [16] Maurice S, Wiens R C, Saccoccio M, et al. The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) rover: science objectives and mast unit description [J]. *Space Science Reviews*, 2012, **170**(1-4): 95-166.
- [17] Radziemski L J, Loree T R, Cremers D A, et al. Time-resolved laser-induced breakdown spectroscopy of aerosols [J]. *Analytical Chemistry*, 1983, **55**(8): 1246-1252.
- [18] Essien M, Radziemski L J, Sneddon J. Detection of cadmium, lead and zinc in aerosols by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1988, **3**(7): 985-988.
- [19] Cremers D A, Radziemski L J. Direct detection of beryllium on filters using the laser spark [J]. *Applied Spectroscopy*, 1985, **39**(1): 57-63.
- [20] Ottesen D K, Wang J C F, Radziemski L J. Real-time laser spark spectroscopy of particulates in combustion environments [J]. *Applied Spectroscopy*, 1989, **43**(6): 967-976.
- [21] Hahn D W, Lunden M M. Detection and analysis of aerosol particles by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2000, **33**(1-2): 30-48.
- [22] Hahn D W. Laser-induced breakdown spectroscopy for sizing and elemental analysis of discrete aerosol particles [J]. *Applied Physics Letters*, 1998, **72**(23): 2960-2962.

- [23] Carranza J E, Fisher B T, Yoder G D, et al. On-line analysis of ambient air aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochim Acta B*, 2001, **56**(6): 851-864.
- [24] Diwakar P K, Jackson P B, Hahn D W. The effect of multi-component aerosol particles on quantitative laser-induced breakdown spectroscopy: consideration of localized matrix effects [J]. *Spectrochim Acta B*, 2007, **62**(12): 1466-1474.
- [25] Carranza J E, Iida K, Hahn D W. Conditional data processing for single-shot spectral analysis by use of laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Optics*, 2003, **42**(30): 6022-6028.
- [26] Fisher B T, Johnsen H A, Buckley S G, et al. Temporal gating for the optimization of laser-induced breakdown spectroscopy detection and analysis of toxic metals [J]. *Applied Spectroscopy*, 2001, **55**(10): 1312-1319.
- [27] Hybl J D, Lithgow G A, Buckley S G. Laser-induced breakdown spectroscopy detection and classification of biological aerosols [J]. *Applied Spectroscopy*, 2003, **57**(10): 1207-1215.
- [28] Lithgow G A, Robinson A L, Buckley S G. Ambient measurements of metal-containing PM_{2.5} in an urban environment using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, **38**(20): 3319-3328.
- [29] Xiong G, Li S, Zhang Y, et al. Phase-selective laser-induced breakdown spectroscopy of metal-oxide nanoparticle aerosols with secondary resonant excitation during flame synthesis [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, **31**(2): 482-491.
- [30] 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.
- [31] Neuhauser R E, Panne U, Niessner R, et al. On-line monitoring of chromium aerosols in industrial exhaust streams by laser-induced plasma spectroscopy (LIPS) [J]. *Fresenius' Journal of Analytical Chemistry*, 1999, **364**(8): 720-726.
- [32] Panne U, Neuhauser R E, Theisen M, et al. Analysis of heavy metal aerosols on filters by laser-induced plasma spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, **56**(6): 839-850.
- [33] Cheng M D. Real-time measurement of trace metals on fine particles by laser-induced plasma techniques [J]. *Fuel Processing Technology*, 2000, **65**: 219-229.
- [34] Cheng M D. Field measurement comparison of aerosol metals using aerosol beam focused laser-induced plasma spectrometer and reference methods [J]. *Talanta*, 2003, **61**(2): 127-137.
- [35] Mukherjee D, Cheng M D. Characterization of carbon-containing aerosolized drugs using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2008, **62**(5): 554-562.
- [36] Amodeo T, Dutouquet C, Tenegal F, et al. On-line monitoring of composite nanoparticles synthesized in a pre-industrial laser pyrolysis reactor using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, **63**(10): 1183-1190.
- [37] Gallou G, Sirven J B, Dutouquet C, et al. Aerosols analysis by LIBS for monitoring of air pollution by industrial sources [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2011, **45**(8): 918-926.
- [38] Amodeo T, Dutouquet C, Le Bihan O, et al. On-line determination of nanometric and sub-micrometric particle physicochemical characteristics using spectral imaging-aided Laser-Induced Breakdown Spectroscopy coupled with a Scanning Mobility Particle Sizer [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, **64**(10): 1141-1152.

- [39] Dutouquet C, Gallou G, Le Bihan O, et al. Monitoring of heavy metal particle emission in the exhaust duct of a foundry using LIBS [J]. *Talanta*, 2014, **127**: 75-81.
- [40] Ding Huilin, Gao Lixin, Zheng Haiyang, et al. Experimental investigation of atmosphere and water vapor with laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(1): 1-5(in Chinese).
丁慧林, 高立新, 郑海洋, 等. 空气及水汽的激光诱导击穿光谱特性实验研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(1): 1-5.
- [41] Xia Zhuhong, Fang Li, Zheng Haiyang, et al. Real-time measurement of the aerodynamic size of individual aerosol particles [J]. *Acta Physica Sinica*, 2005, **53**(1): 320-324(in Chinese).
夏柱红, 方黎, 郑海洋, 等. 气溶胶单粒子粒径的实时测量方法研究 [J]. *物理学报*, 2005, **53**(1): 320-324.
- [42] Zhang Ziliang, Ti Rufang, Huang Teng, et al. PLS cluster analysis of individual particle spectrum [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2012, **29**(1): 106-113(in Chinese).
张子良, 提汝芳, 黄腾, 等. 气溶胶单粒子光谱的 PLS 聚类分析 [J]. *量子电子学报*, 2012, **29**(1): 106-113.
- [43] Yin W, Zhang L, Dong L, et al. Design of a Laser-induced breakdown spectroscopy system for on-line quality analysis of pulverized coal in power plants [J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, **63**(8): 865-872.
- [44] Zhang L, Ma W, Dong L, et al. Development of an apparatus for on-line analysis of unburned carbon in fly ash using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Spectroscopy*, 2011, **65**(7): 790-796.
- [45] Zheng J, Lu J, Zhang B, et al. Experimental study of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for direct analysis of coal particle flow [J]. *Applied Spectroscopy*, 2014, **68**(6): 672-679.
- [46] Yao S, Xu J, Dong X, et al. Optimization of laser-induced breakdown spectroscopy for coal powder analysis with different particle flow diameters [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, **110**: 146-150.
- [47] Martin M Z, Cheng M D, Martin R C. Aerosol measurement by laser-induced plasma technique: A review [J]. *Aerosol Science and Technology*, 1999, **31**(6): 409-421.
- [48] Windom B C, Diwakar P K, Hahn D W. Dual-pulse laser induced breakdown spectroscopy for analysis of gaseous and aerosol systems: Plasma-analyte interactions [J]. *Spectrochim Acta B*, 2006, **61**(7): 788-796.
- [49] Álvarez-Trujillo L A, Ferrero A, Laserna J J. Preliminary studies on stand-off laser induced breakdown spectroscopy detection of aerosols [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, **23**(6): 885-888.
- [50] Stelmazczyk K, Rohwetter P, Mejean G, et al. Long-distance remote laser-induced breakdown spectroscopy using filamentation in air [J]. *Applied Physics Letters*, 2004, **85**(18): 3977-3979.
- [51] Boudhib M, Hermann J, Dutouquet C. Compositional analysis of aerosols using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2016, **88**(7): 4029-4035.
- [52] Kwak J H, Kim G, Kim Y J, et al. Determination of heavy metal distribution in PM10 during Asian dust and local pollution events using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2012, **46**(10): 1079-1089.
- [53] Wei J, Dong J, Zhang T L, et al. Quantitative analysis of the major components of coal ash using laser induced breakdown spectroscopy coupled with a wavelet neural network (WNN) [J]. *Analytical Methods*, 2016, **8**(7): 1674-1680.

- [54] Awan M A, Ahmed S H, Aslam M R, et al. Determination of heavy metals in ambient air particulate matter using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Arabian Journal for Science and Engineering*, 2013, **38**(7): 1655-1661.
- [55] Hohreiter V, Hahn D W. Plasma-particle interactions in a laser-induced plasma: implications for laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, **78**(5): 1509-1514.
- [56] Asgill M E, Groh S, Niemax K, et al. The use of multi-element aerosol particles for determining temporal variations in temperature and electron density in laser-induced plasmas in support of quantitative laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochim Acta B*, 2015, **109**: 1-7.
- [57] Carranza J E, Hahn D W. Assessment of the upper particle size limit for quantitative analysis of aerosols using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2002, **74**(21): 5450-5454.
- [58] Hahn D W, Flower W L, Hencken K R. Discrete particle detection and metal emissions monitoring using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 1997, **51**(12): 1836-1844.
- [59] Hohreiter V, Hahn D W. Calibration effects for laser-induced breakdown spectroscopy of gaseous sample streams: analyte response of gas-phase species versus solid-phase species [J]. *Analytical Chemistry*, 2005, **77**(4): 1118-1124.
- [60] Asgill M E, Brown M S, Frische K, et al. Double-pulse and single-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for distinguishing between gaseous and particulate phase analytes [J]. *Applied Optics*, 2010, **49**(13): C110-C119.
- [61] Saari S, Järvinen S, Reponen T, et al. Identification of single microbial particles using electrodynamic balance assisted laser-induced breakdown and fluorescence spectroscopy [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2016, **50**(2): 126-132.
- [62] Buckley S G. Laser-induced breakdown spectroscopy for toxic metal emission measurements: experimental considerations and oxygen quenching [J]. *Environmental Engineering Science*, 2005, **22**(2): 195-204.
- [63] Palazzo N, Migliorini F, Dondè R, et al. Influence of oxygen addition to the carrier gas on laser-induced breakdown spectroscopy measurements on aerosols [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, **115**: 1-7.
- [64] Vors E, Salmon L. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for carbon single shot analysis of micrometer-sized particles [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2006, **385**(2): 281-286.
- [65] Buckley S G, Johnsen H A, Hencken K R, et al. Implementation of laser-induced breakdown spectroscopy as a continuous emissions monitor for toxic metals [J]. *Waste Management*, 2000, **20**(5-6): 455-462.
- [66] McLaughlin R P, Mason G S, Miller A L, et al. Note: a portable laser induced breakdown spectroscopy instrument for rapid sampling and analysis of silicon-containing aerosols [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2016, **87**(5): 056103.
- [67] Zhang H S, Yueh F Y, Singh J P. Laser-induced breakdown spectrometry as a multimetal continuous-emission monitor [J]. *Applied Optics*, 1999, **38**(9): 1459-1466.

作者简介: 王华东 (1990-), 男, 安徽阜阳人, 博士研究生, 主要从事激光诱导击穿光谱技术及应用方面的研究。
董凤忠 见本期第 321 页。