

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2019.10.037

基于连续灰分区间定标模型的生物炭金属含量 LIBS 检测

段宏伟 韩鲁佳 黄光群
(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 为实现应用激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术准确检测农业生物炭中主要金属元素含量, 并提高检测灵敏度, 提出采用高温处理法去除水分、固定碳和有机基体效应的影响。首先获取灰分质量分数在 28% ~ 42% 范围内具有代表性的 66 个农业生物炭样品, 并选用不同灰分区间间距 (14%、7%、3.5% 和 2%) 对样品集进行划分。当间距设为 7% 时, 样品集的灰分区间被划分为 28% ~ 35% (38 个样品) 和 35% ~ 42% (28 个样品), 对应的高温处理前后各元素含量平均决定系数均大于 0.96。理论上表明, 可以利用高温处理后样品光谱信息, 并结合原始样品化学信息, 构建农业生物炭中主要金属元素含量的连续灰分区间定标模型。通过比较原始样品和高温处理后样品数据集所构建模型的效果, 得出高温处理后样品偏最小二乘回归 (PLSR) 模型的交互验证相对标准偏差明显较低, 其预测集的成对 *T* 检验显示, LIBS 和电感耦合等离子体质谱 (ICP-MS) 测定结果无显著性差异。结果表明, 高温处理结合连续灰分区间定标模型能够实现农业生物炭中主要金属元素的 LIBS 同步精确定量分析。

关键词: 农业生物炭; 金属元素含量; 基体效应; 连续灰分区间定标模型; 激光诱导击穿光谱

中图分类号: S216 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298 (2019) 10-0323-06

Detection of Metal Content in Biochar Based on Serial Aad-partition Calibration Model Using LIBS

DUAN Hongwei HAN Lujia HUANG Guangqun
(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: To accurately detect the content of major metal elements in agribiochar using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and improve its poor detection sensitivity, high temperature treatment was proposed to remove the effects of moisture, fixed carbon and organic matrix. Primarily, totally 66 representative agribiochar samples with Aad content ranging from 28% to 42% were collected and divided using multiple Aad-partition intervals (14%, 7%, 3.5% and 2%). Moreover, when the interval value was set to be 7%, the Aad-partition of the collected samples was divided into 28% ~ 35% (38 samples) and 35% ~ 42% (28 samples). And the corresponding determinant coefficient between raw samples and treated samples was higher than 0.96. Thus, it was possible to develop a serial Aad-partition calibration model using spectral information of treated samples and chemical information of raw samples. In comparison with the modeling effects of raw samples, the partial least squares regression (PLSR) models developed by treated samples had lower values of relative standard deviation of cross-validation set. The pairwise *T* test of its prediction set showed that there was no significant difference between the measurement of LIBS and inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS). The results showed that the LIBS can be used to simultaneous, accurate and quantitative analysis of major metal elements in agribiochar based on the high temperature treatment and serial Aad-partition calibration model.

Key words: agribiochar; metal element content; matrix effect; serial Aad-partition calibration model; laser induced breakdown spectroscopy

收稿日期: 2019-08-15 修回日期: 2019-09-19
基金项目: 国家重点研发计划项目 (2018YFD0800100)
作者简介: 段宏伟 (1989—), 男, 博士生, 主要从事生物质资源利用研究, E-mail: dhwsg123@cau.edu.cn
通信作者: 黄光群 (1979—), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事生物质资源利用研究, E-mail: huanggq@cau.edu.cn

0 引言

农业生物炭是农业固体废物资源化和清洁高效利用的重要途径之一。炭化还田不仅能够提供农作物可吸收的营养离子(如 K^+ 、 Ca^{2+} 、 Na^+ 、 Mg^{2+})，其多孔表面也能够吸附污染土壤和水体中的重金属离子(如 Pb^{2+} 、 Cr^{2+} 、 Cr^{3+} 、 Cu^{2+} 、 Zn^{2+})^[1]。因此,农业生物炭中主要金属元素同步定量分析对农业绿色健康发展和人类粮食食品安全具有重要意义。

与传统原子光谱分析技术相比,激光诱导击穿光谱(Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术具有不需要对样品进行繁琐预处理、能够同时进行包括金属元素在内的多指标快速分析的优点,在工业现场分析、深海探测、环境监测、爆炸物分析、生物医学等多个领域已有广泛应用^[2-9]。然而,基体效应仍是 LIBS 技术在农业和食品检测分析领域应用的难点问题^[10-12]。通过样品粉碎可以提高待测元素分布均匀性,但却忽略了非待测元素基体效应影响。因此,消除或减弱非待测元素基体效应对采用 LIBS 技术精确定量农业和食品样品中关键元素十分重要。

为进一步去除粉末样品基体效应影响,文献[13-14]提出采用固液固转移法对样品进行预处理,在超声和离心条件下通过浓盐酸将人工制备样品中金属离子溶解。然而,强酸难以将农业和食品样品中包含残渣态在内的多种形态金属元素完全溶解,很难满足实际定量分析要求。文献[15]提出采用快速干燥法去除铬胁迫水稻样品中水分效应影响。事实上,高温处理不仅能够去除样品中水分,而且能够去除固定碳和有机基体效应影响。因此,将 LIBS 技术与高温处理相结合的难点在于如何选取适当的处理温度和时间,如何利用高温处理后的样品 LIBS 光谱,间接地预测农业生物炭原始样品中金属元素含量。

根据美国试验与材料学会方法 ASTM E1755-01(2007),当采用(575±25)℃、保持 180 min 的条件对生物质样品进行处理后,其热处理产物是包含多种无机盐和氧化物的生物质灰分。农业生物炭灰分质量分数范围越小,预处理前后多个样本元素含量相关性越高,这表明可以尝试使用 LIBS 技术对不同灰分区间范围内农业生物炭中金属元素含量进行间接预测。因此,本文将农业生物炭代表性样品划分成多个连续灰分区间,通过元素相关性分析确定最优区间间距,随后分别构建对应连续灰分区间的定标模型。

1 材料与方法

1.1 样品制备

从南京智融联科技有限公司采购 66 个具有代表性的农业生物炭样品,其中:稻壳炭、水稻秸秆炭和玉米秸秆炭各 22 个。样品中 Pb、Cr、Cu、Zn、Na 和 Mg 元素含量采用电感耦合等离子体质谱(Inductively coupled plasma mass spectrometry, ICP-MS)测定^[16]。

样品制备过程如图 1 所示:样品首先经 WKF-130 型粉碎机粉碎,过 200 目(75 μm)筛;随后将载有 1.00 g 样品的石英坩埚放入高温炉内加热至 575℃并保持 180 min,冷却后准确称取产物质量;最终采用双面胶压片法分别对原始生物炭和高温处理后生物炭进行压片处理。

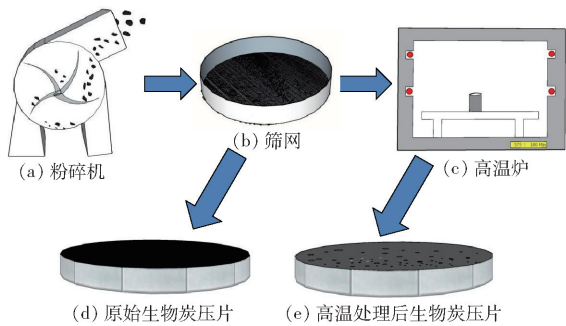


图 1 农业生物炭样品制备过程

Fig.1 Preparation of agri-biochar samples

1.2 LIBS 数据获取

LIBS 光谱采集使用台式 LIBS 激光光谱仪,其主要包括 Nd:YAG 激光器(激发波长 1 064 nm)、七通道电荷耦合光谱探测器(187.781~982.287 nm,分辨率 0.05 nm)、数字延迟发生器、精密旋转仪、计算机、反射镜、透镜和光纤等。

光谱采集前,首先将环境气体设置为氩气,激光器脉冲聚焦调节在样品表面下 2 mm,以防止氩气被击穿。为减小样品不均匀性带来的误差,将单个样品的光谱采集点数设为 100,单个点的光斑直径设为 200 μm。针对激光脉冲能量波动对谱线强度的影响问题,将激光能量设为 30 mJ,单点激光重复烧蚀次数设为 3。为获取最佳的光谱强度和信背比,探测器相对于激光脉冲的延迟时间设置为 0.7 μs^[17]。

光谱采集时,扫描器按照设定路径逐点扫描,并依次获取每个点在 187.781~982.287 nm 波段内的光谱信息,扫描完成后将最终获取的 100 个点的平均光谱作为该样品光谱。

1.3 灰分区间定标模型

传统定标模型构建时,一般只选用高温处理后农业生物炭样品光谱和化学值信息。然而,当原始

样品和高温处理后样品的化学值信息具有较高相关性时,可以进行系数替换。因此,本文提出利用高温处理后样品光谱和原始样品化学值信息构建一种新的定标模型,以防止非待测元素基体(如水分、固定碳和有机物)对农业生物炭中金属元素 LIBS 光谱数据影响。通过分析高温处理前后生物炭元素含量相关性,确定最优灰分区间间距,从而构建多个连续灰分区间偏最小二乘回归 (Partial least squares regression, PLSR) 模型,具体分析步骤如图 2 所示。

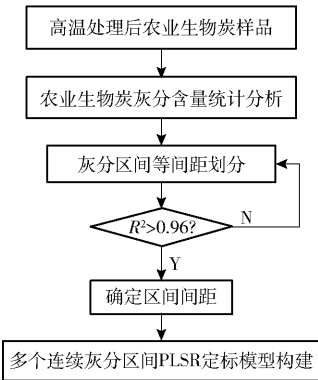


图 2 连续灰分区间定标模型流程图

Fig. 2 Flowchart of developing serial Aad-partition calibration model

1.4 评价标准

模型效果主要由校正决定系数 R^2_{cal} 、交互验证决定系数 R^2_{cv} 和预测决定系数 R^2_p 、校正均方根误差、交互验证均方根误差和预测均方根误差、交互验证相对标准偏差和预测相对标准偏差来评价^[18]。交互验证相对标准偏差越小(或 R^2_{cv} 越大,交互验证均方根误差越小),则建模效果越好;预测相对标准偏差越小(或 R^2_p 越大,预测均方根误差越小),则预测效果越好。若成对 T 检验 P 值大于 0.05,表明 LIBS 和 ICP-MS 方法测量结果无显著性差异^[19]。

2 结果与讨论

2.1 FT-IR 基体分析

为进一步探知高温处理前后生物炭样品结构差异性,采用傅里叶变换红外光谱 (FT-IR) 分析其官能团变化情况,如图 3 所示。由于农业生物炭是在有限氧环境下经高温热解产生,所以生物炭及其灰分的红外光谱中均无水分官能团。原始生物炭在 $1\,400\text{ cm}^{-1}$ 处为醚键 $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ 弯曲振动, $1\,702\text{ cm}^{-1}$ 处有羧基 $\text{C}=\text{O}$ 伸缩振动, $1\,598\text{ cm}^{-1}$ 和 $3\,130\text{ cm}^{-1}$ 含有芳香环 ($\text{C}=\text{C}$ 、 $-\text{CH}$) 伸缩振动。高温处理后生物炭在 $1\,432\text{ cm}^{-1}$ 处有 $\text{C}-\text{O}$ 反对称伸缩振动,归属为碳酸根离子。二者在 467 、 798 、 $1\,092\text{ cm}^{-1}$ 处均含有 $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$ 非对称伸缩振动。并且,高温富氧

条件下固定碳与氧气生成二氧化碳气体。由此可见,高温处理能够有效去除农业生物炭中水分、固定碳和有机基体。

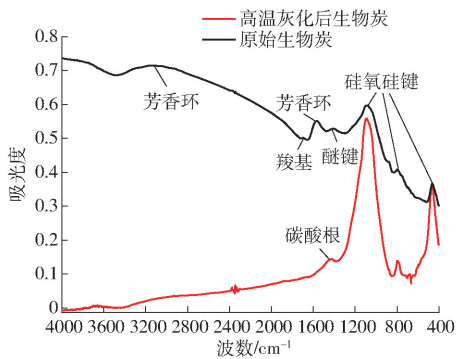


图 3 高温处理前、后农业生物炭的 FT-IR 谱图

Fig. 3 FT-IR spectra of agriobiochar before and after high temperature treatment

2.2 LIBS 光谱分析

进一步获取原始样品和高温处理后样品 LIBS 数据,包含有主要金属元素的平均光谱如图 4 所示。通过查询比对 NIST 数据库,得知 Pb、Cr、Cu、Zn、Na 和 Mg 元素 LIBS 光谱分析线主要位于 $202\sim592\text{ nm}$ 波段内,各元素分析线波长和谱峰展宽范围如表 1 所示。

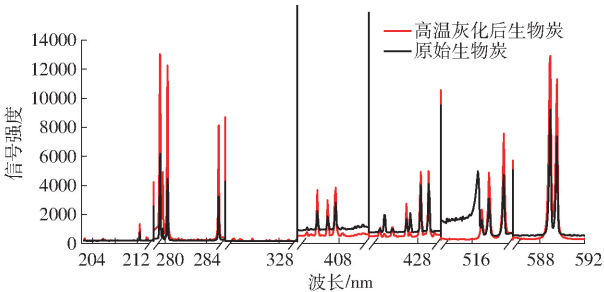


图 4 高温处理前、后农业生物炭样品 LIBS 光谱

Fig. 4 LIBS spectra of agriobiochar before and after high temperature treatment

由图 4 可知,与原始生物炭相比,高温处理后样品中主要金属元素 LIBS 光谱强度更高、基线更低、信噪比更高,主要原因是农业生物炭水分、固定碳和有机基体效应被去除。与 Pb、Cr、Na 和 Mg 相比,Cu 和 Zn 的分析线光谱强度较低,主要归因于二者较大的电离能。Mg 元素分析线主要分布在第 1 和第 4 光谱仪通道,并且在 516.73 nm 处原始生物炭光谱与邻近谱峰发生部分重叠。

2.3 灰分区间间距选取

由于所采集的农业生物炭样品集灰分质量分数范围为 $28\%\sim42\%$,为确保划分后各区间大小一致性及各区间之间连续性,尝试将间距分别设为 14% 、 7% 、 3.5% 、 2% ,即将灰分区间划分为 1、2、4、7 个。不同灰分区间间距下高温处理前后样品中主要金属元素含量相关性分析结果如图 5 所示。

表 1 生物炭中主要金属元素分析线位置和谱峰展宽

Tab.1 Analytical lines and peak broadening for main metal elements nm

元素	分析线波长	谱峰展宽
Pb	406. 21	405. 13 ~ 406. 64
Cr	424. 96 ,425. 43 ,427. 48 ,428. 27 ,428. 97	424. 50 ~ 429. 50
Cu	324. 75 ,327. 40	324. 50 ~ 325. 00 ,327. 25 ~ 327. 50
Zn	202. 55 ,206. 20 ,213. 85	202. 30 ~ 202. 80 ,206. 00 ~ 206. 40 ,213. 70 ~ 214. 10
Na	588. 99 ,589. 59	586. 00 ~ 592. 00
Mg	279. 54 ,279. 80 ,280. 27 ,285. 21 ,516. 73 ,517. 27 ,518. 36	279. 30 ~ 285. 40 ,514. 00 ~ 518. 70

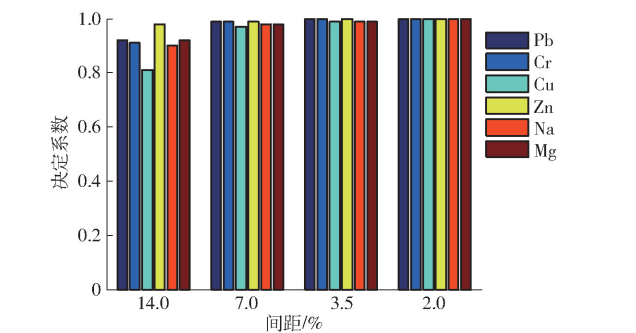


图 5 不同间距下高温处理前、后元素含量相关性
Fig.5 Correlation of elemental concentration before and after high temperature treatment at different intervals

由图 5 可知,农业生物炭中 Pb、Cr、Cu、Zn、Na 和 Mg 元素相关性随灰分区间间距减小而增大。当区间间距设为 14% 时,与其他 5 种元素相比较,高温处理前后样品中 Cu 元素含量相关性较低,导致新定标模型预测偏差较大。当区间间距设为 3.5% 和 2% 时,部分区间定标模型校正集样品数量较少,可能会影响模型效果。而当间距设为 7% 时,灰分

区间被划分为 28% ~ 35% (38 个样品) 和 35% ~ 42% (28 个样品),对应区间内各元素相关性均较高,平均决定系数 (R^2) 分别为 0.99、0.99、0.97、0.99、0.98 和 0.98。因此,将灰分区间间距确定为 7%,同时尝试利用高温处理后样品 LIBS 光谱和原始生物炭样品中主要金属元素含量信息分别构建新的连续灰分区间定标模型。

2.4 连续灰分区间定标模型构建与预测

选取高温处理前、后农业生物炭中主要金属元素分析线附近展宽波段数据分别构建 2 个连续灰分区间 PLSR 定标模型,采用留一法内部验证建模效果,结果如表 2 所示。通过比较优选最优建模样本光谱,结合多种光谱预处理算法^[20],如中心化 (Meancentering, MC)、标准化 (Autoscaling, AS)、归一化 (Normalize, Norm)、基线校正 (Baseline correction, BC)、S-G 平滑 (Savitzky-Golay, SG) 和一阶导数 (First derivative, 1D),构建最终定标模型并对模型效果进行预测,结果如表 3 所示。

表 2 连续灰分区间定标模型建模效果比较

Tab.2 Comparison of modeling effects of serial Aad-partition calibration models

参数	光谱	灰分区间 (28% ~ 35%)						灰分区间 (35% ~ 42%)					
		校正集			交互验证集			校正集			交互验证集		
		因子数	R^2_{cal}	均方根误差	R^2_{cv}	均方根误差	相对标准偏差/%	因子数	R^2_{cal}	均方根误差	R^2_{cv}	均方根误差	相对标准偏差/%
Pb 质量比	原始	7	0.949 6	0.718 9	0.872 0	1.155 3	23.78	4	0.694 3	1.211 5	0.575 4	1.449 4	23.24
	处理后	10	0.981 8	0.431 7	0.955 6	0.675 0	13.89	4	0.932 1	0.571 4	0.892 9	0.722 5	11.58
Cr 质量比	原始	4	0.943 2	1.591 2	0.882 7	2.322 3	21.74	5	0.882 1	1.922 0	0.793 3	2.560 9	19.22
	处理后	6	0.965 2	1.245 5	0.922 6	1.882 5	17.62	6	0.948 5	1.270 2	0.860 7	2.107 7	15.82
Cu 质量比	原始	4	0.892 2	1.244 3	0.855 4	1.442 9	12.79	6	0.949 0	0.623 6	0.757 7	1.388 1	11.26
	处理后	7	0.975 5	0.593 4	0.908 7	1.173 5	10.40	6	0.958 6	0.561 8	0.824 0	1.188 3	9.64
Zn 质量比	原始	4	0.953 6	29.129 9	0.873 4	48.358 3	41.24	3	0.757 1	5.542 6	0.535 4	7.706 7	18.70
	处理后	3	0.951 8	29.704 1	0.933 0	35.117 2	29.95	3	0.880 1	3.891 7	0.827 4	4.678 9	11.36
Na 质量比	原始	7	0.942 2	0.347 6	0.874 7	0.521 0	27.28	7	0.874 3	0.291 1	0.657 7	0.493 1	16.63
	处理后	4	0.968 4	0.257 1	0.945 2	0.338 5	17.73	4	0.904 9	0.252 6	0.854 0	0.313 1	10.56
Mg 质量比	原始	3	0.949 7	0.550 1	0.922 8	0.682 6	20.03	8	0.934 1	0.270 5	0.741 6	0.544 6	11.75
	处理后	3	0.975 0	0.387 6	0.960 8	0.486 3	14.27	8	0.962 2	0.389 7	0.866 8	0.389 7	8.72

注:Pb、Cr、Cu、Zn 均方根误差单位为 mg/kg,Na、Mg 均方根误差单位为 g/kg,下同。

在 28% ~ 35% 灰分区间内,当分别采用 10、6、7、3、4、3 个潜变量因子建模时,高温处理后生物炭中 Pb、Cr、Cu、Zn、Na、Mg 元素 PLSR 模型的交互验

证相对标准偏差分别为 13.89%、17.62%、10.40%、29.95%、17.73%、14.27%,相较于原始生物炭模型交互验证相对标准偏差分别下降了 9.89、

4. 12、2. 39、11. 29、9. 55、5. 76 个百分点。相似地, 在 35% ~42% 灰分区间内, 当分别采用 4、6、6、3、4、8 个潜变量因子建模时, 高温处理后生物炭中 6 种金属元素 PLSR 模型的交互验证相对标准偏差分别为 11. 58%、15. 82%、9. 64%、11. 36%、10. 56%、8. 72%, 相较于原始生物炭模型交互验证相对标准偏差分别下降了 11. 66、3. 40、1. 62、7. 34、6. 07、3. 03 个百分点。表明灰分质量分数在 28% ~ 35% 和 35% ~42% 范围内经高温处理后生物炭样品建模效果均好于原始生物炭模型效果。因此, 选取高温处理后生物炭样品光谱作为最优建模光谱。

由表 3 可知, 对于 Pb、Cr、Cu、Zn、Na 和 Mg 元

素, 28% ~35% 灰分区间定标模型的预测相对标准偏差分别为 12. 82%、8. 35%、7. 24%、23. 28%、12. 73% 和 10. 94%, 35% ~42% 灰分区间定标模型的预测相对标准偏差分别为 12. 85%、10. 22%、7. 48%、10. 50%、11. 52% 和 8. 27%。结果得出 Pb、Cr、Cu、Na 和 Mg 元素在 2 个连续灰分区间内的定标模型结果均相近, 而 Zn 元素模型效果差别较大, 主要是由于 28% ~35% 灰分区间内 Zn 元素含量分布不均, 致使定标模型对 Zn 元素质量比为 100 ~ 300 mg/kg 的样品预测效果不佳。预测集样品的测定值和预测值分布如图 6 所示, 其成对 T 检验结果显示 2 个连续灰分区间内 6 种金属元素 P 值均大于

表 3 农业生物炭中主要金属元素模型效果
Tab.3 Model effects of main metal elements in agribiochar

参数	灰分区间/%	预处理算法	交互验证集				预测集			
			因子数	R^2_{cv}	均方根误差	相对标准偏差/%	R^2_p	均方根误差	相对标准偏差/%	P
Pb 质量比	28 ~ 35	None	10	0.955 6	0.675 0	13.89	0.961 8	0.618 8	12.82	0.335 0 ^a
	35 ~ 42	None	4	0.892 9	0.722 5	11.58	0.862 6	0.778 3	12.85	0.941 0 ^a
Cr 质量比	28 ~ 35	Norm + AS	6	0.954 1	1.437 8	13.46	0.983 4	0.891 7	8.35	0.472 5 ^a
	35 ~ 42	Norm + MC	6	0.885 6	1.940 4	14.56	0.985 2	1.271 5	10.22	0.079 4 ^a
Cu 质量比	28 ~ 35	MC	6	0.921 0	1.091 7	9.68	0.962 8	0.811 0	7.24	0.331 9 ^a
	35 ~ 42	AS	4	0.867 4	1.009 2	8.18	0.908 2	0.937 0	7.48	0.570 6 ^a
Zn 质量比	28 ~ 35	BC + 1D + SG5 + AS	2	0.957 9	27.799 1	23.71	0.944 8	21.226 3	23.28	0.647 6 ^a
	35 ~ 42	AS	4	0.842 7	4.461 1	10.83	0.891 5	4.485 2	10.50	0.919 1 ^a
Na 质量比	28 ~ 35	SG7 + AS	2	0.958 9	0.293 1	15.35	0.967 4	0.255 2	12.73	0.850 9 ^a
	35 ~ 42	Norm(length) + AS	2	0.856 7	0.310 2	10.46	0.820 2	0.352 5	11.52	0.372 5 ^a
Mg 质量比	28 ~ 35	AS	2	0.967 1	0.444 9	13.06	0.979 1	0.367 9	10.94	0.634 3 ^a
	35 ~ 42	None	8	0.866 8	0.389 7	8.72	0.933 5	0.383 3	8.27	0.401 7 ^a

注: a 表示 $P>0.05$, 无显著性差异; SG N 表示取 N 个点的 SG 平滑; Norm(length) 表示长度归一化算法。

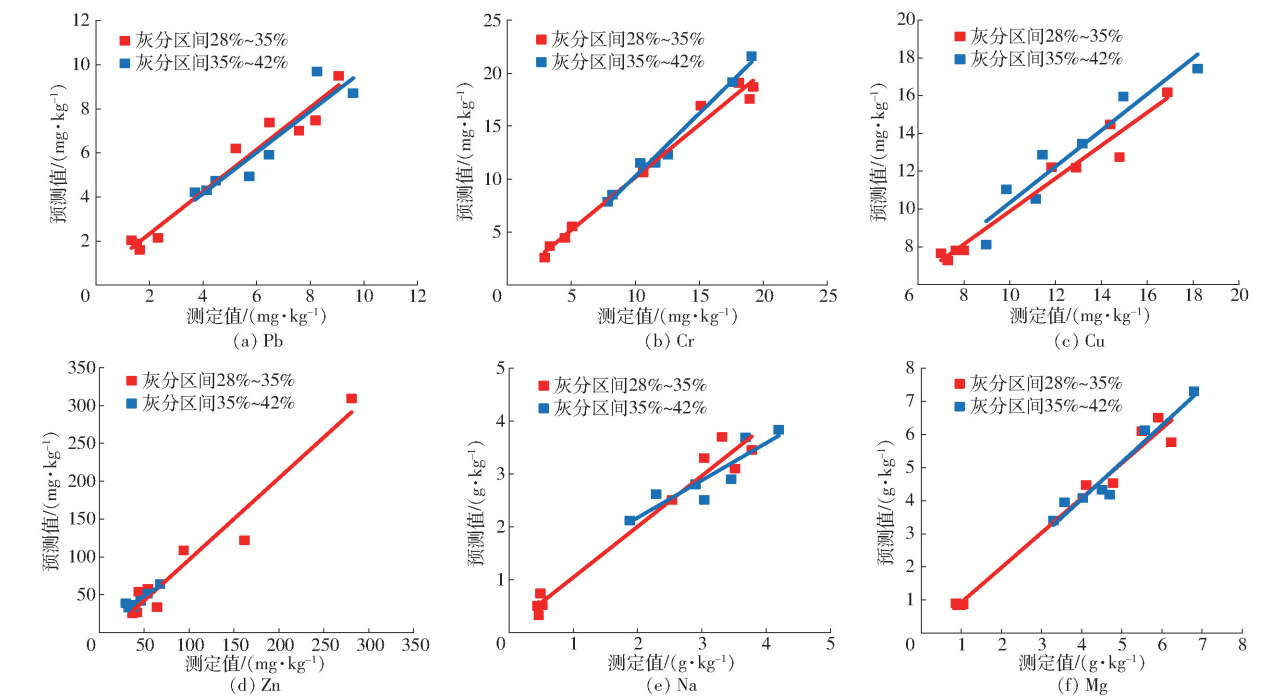


图 6 农业生物炭主要金属元素连续灰分区间 PLSR 模型预测结果

Fig. 6 Prediction results of serial Aard-partition PLSR model for main metal elements in agribiochar

0.05,表明 LIBS 和 ICP-MS 测定结果无显著性差异,可以用于农业生物炭的实际检测。

3 结束语

针对农业生物炭主要金属元素在 LIBS 定量检测过程中的复杂基体效应,通过 FT-IR 和 LIBS 光谱分析得出,高温处理能够有效去除水分、固定碳和有机基体效应的影响。通过比较原始样品和高温处理后

样品 LIBS 光谱所构建连续灰分区间定标模型的效果,得出高温处理后样品 PLSR 模型的交互验证相对标准偏差值均明显较低,且其预测集的测定值和预测值成对 T 检验显示,LIBS 与 ICP-MS 测定结果无显著差异。研究结果表明,高温处理结合连续灰分区间定标模型能够准确定量分析农业生物炭中的主要金属元素含量,该研究为实现 LIBS 技术对我国农业生物炭中多元素快速定量分析提供了方法学基础。

参 考 文 献

- [1] LI Y, LIU X, ZHANG P, et al. Qualitative and quantitative correlation of physicochemical characteristics and lead sorption behaviors of crop residue-derived chars [J]. *Bioresource Technology*, 2018, 270: 545-553.
- [2] GOTTFRIED J L, DE LUCIA F C, MUNSON C A, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for detection of explosives residues: a review of recent advances, challenges, and future prospects [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2009, 395(2): 283-300.
- [3] 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.
- [4] MENG D, ZHAO N, MA M, et al. Heavy metal detection in soils by laser induced breakdown spectroscopy using hemispherical spatial confinement [J]. *Plasma Science and Technology*, 2015, 17(8): 632-637.
- [5] SINGH V K, KUMAR V, SHARMA J. Importance of laser-induced breakdown spectroscopy for hard tissues (bone, teeth) and other calcified tissue materials [J]. *Lasers in Medical Science*, 2015, 30(6): 1763-1778.
- [6] TIAN Y, XUE B, SONG J, et al. Non-gated laser-induced breakdown spectroscopy in bulk water by position-selective detection [J]. *Applied Physics Letters*, 2015, 107(11): 111107.
- [7] LI W, LU J, DONG M, et al. Quantitative analysis of calorific value of coal based on spectral preprocessing by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 32(1): 24-32.
- [8] MENG D, ZHAO N, WANG Y, et al. On-line/on-site analysis of heavy metals in water and soils by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 137: 39-45.
- [9] WANG Q, TENG G, LI C, et al. Identification and classification of explosives using semi-supervised learning and laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2019, 369: 423-429.
- [10] PENG J, LIU F, ZHOU F, et al. Challenging applications for multi-element analysis by laser-induced breakdown spectroscopy in agriculture: a review [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2016, 85: 260-272.
- [11] YU X L, HE Y. Challenges and opportunities in quantitative analyses of lead, cadmium, and hexavalent chromium in plant materials by laser-induced breakdown spectroscopy: a review [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2016, 52(7): 605-622.
- [12] MARKIEWICZ-KESZYCKA M, CAMA-MONCUNILL X, CASADO-GAVALDA M P, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for food analysis: a review [J]. *Trends in Food Science & Technology*, 2017, 65: 80-93.
- [13] YI R, YANG X, ZHOU R, et al. Determination of trace available heavy metals in soil using laser-induced breakdown spectroscopy assisted with phase transformation method [J]. *Analytical Chemistry*, 2018, 90(11): 7080-7085.
- [14] YANG P, ZHOU R, ZHANG W, et al. High-sensitivity determination of cadmium and lead in rice using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Food Chemistry*, 2019, 272: 323-328.
- [15] PENG J, HE Y, YE L, et al. Moisture influence reducing method for heavy metals detection in plant materials using laser-induced breakdown spectroscopy: a case study for chromium content detection in rice leaves [J]. *Analytical Chemistry*, 2017, 89(14): 7593-7600.
- [16] DUAN H, MA S, HAN L, et al. A novel denoising method for laser-induced breakdown spectroscopy: improved wavelet dual threshold function method and its application to quantitative modeling of Cu and Zn in Chinese animal manure composts [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 134: 262-269.
- [17] ALMESSIERE M A, ALTUWIRI R, GONDAL M A, et al. Qualitative and quantitative analysis of human nails to find correlation between nutrients and vitamin D deficiency using LIBS and ICP-AES [J]. *Talanta*, 2018, 185: 61-70.
- [18] XUE J, YANG Z, HAN L, et al. On-line measurement of proximates and lignocellulose components of corn stover using NIRS [J]. *Applied Energy*, 2015, 137: 18-25.
- [19] MORAIS C P D, BARROS A I, SANTOS J N D, et al. Calcium determination in biochar-based fertilizers by laser-induced breakdown spectroscopy using sodium as internal standard [J]. *Microchemical Journal*, 2017, 134: 370-373.
- [20] 褚小立. 化学计量学方法与分子光谱分析技术[M]. 北京:化学工业出版社, 2011.