

文章编号 1004-924X(2023)19-2827-09

激光诱导等离子体光谱直接探测气溶胶中的 锶元素

何洪钰, 高智星*, 何 运, 张晓华, 郭 冰

(中国原子能科学研究院, 北京 102413)

摘要: 气溶胶中锶元素的监测对于大气污染防治和工业设施排放监控具有重要意义。激光诱导等离子体光谱技术具有无需采样预处理、可原位快速检测等优势, 在环境介质成分直接在线监测方面具有极大的应用潜力。介绍了基于实验室搭建的 LIPS 装置开展的气溶胶中锶元素的直接探测工作。利用整体平均法对气溶胶等离子体进行光谱分析, 结果显示实验装置对锶元素的检测限为 $809 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。对于低密度气溶胶光谱, 条件分析法可以将平均光谱的信噪比提升 8 倍。基于实验结果讨论了含锶气溶胶统计学特性和数据分析方法的影响。气溶胶中颗粒物的密度对等离子体温度的影响极小, 光谱强度变化直接反应了激光激发气溶胶颗粒物的数量。通过对条件分析法使用范围的讨论, 提出在测量周期内利用累计光谱取代平均光谱, 可将系统的灵敏度提升近 3 个数量级。实验装置的检测限达到 $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, 初步满足工业排放监测的需求。

关 键 词: 激光诱导等离子体光谱; 气溶胶; 锶; 条件分析

中图分类号: O53; TN249 **文献标识码:** A **doi:** 10.37188/OPE.20233119.2827

Direct monitoring of strontium in aerosols by laser-induced plasma spectroscopy

HE Hongyu, GAO Zhixing*, HE Yun, ZHANG Xiaohua, GUO Bing

(China Institute of Atomic Energy, Beijing 102413, China)

* Corresponding author, E-mail: gao_star@ciae.ac.cn

Abstract: The direct monitoring of strontium in aerosols is crucial for air pollution prevention and the monitoring of emissions from industrial facilities. Laser-induced plasma spectroscopy (LIPS) offers a promising method for the direct and online monitoring of environmental mediums. Specifically, LIPS requires no sample preparation, allows rapid analysis, and facilitates online detection. This study introduces the direct detection of strontium in aerosols using an LIPS setup. The experimental findings confirm that, through ensemble averaging, the limit of detection (LOD) for strontium aerosols is $809 \mu\text{g}/\text{m}^3$. Conditional analysis enhances the signal-to-noise ratio of the average spectrum eight-fold for low-density aerosols. Furthermore, this study delves into the effects of aerosol statistical characteristics and spectral analysis methods on spectral line intensity. Given that the aerosol particle density has minimal impact on plasma temperature and the spectral intensity is influenced by particle density, the scope of conditional analysis is further explored. Hence, it is proposed that the sensitivity of LIPS can be enhanced nearly three-fold by substituting the aver-

收稿日期: 2023-04-11; 修订日期: 2023-05-04.

基金项目: 稳定支持项目 (No. BJ19002211, No. WDJC-2019-02)

age spectrum with the cumulative spectrum over a given measurement period. With this adjustment, the LOD of the setup can approach $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$, fulfilling the requirements of industrial emission monitoring.

Key words: laser-induced plasma spectroscopy; aerosol analysis; Sr; conditional analysis

1 引言

光学测量是开展大气污染监测和研究的有效手段,不但可以通过对光学厚度的监测掌握气溶胶的浓度及粒径分布,还可以利用激光光谱测量技术监测大气污染物成分^[1-2]。锶元素是大气污染物中的重金属污染物,具有不可降解性,通过呼吸或食物链传递进入人体后,可能引发各种疾病^[3-4]。Sr-90 是一种纯 β 放射性人工核素,是 U-235 裂变的重要子体。核事故、核试验、反应堆以及核燃料后处理过程会有 Sr-90 的产生,在放射性污染物中备受关注^[5-7]。因此,开展环境中锶的直接在线监测对于大气污染防治和工业设施安全排放监控都极为重要。传统的大气重金属污染物监测方式,如 X 射线荧光光谱分析法、电感耦合等离子质谱法、中子活化分析法等,由于监测设备体积庞大、价格昂贵等原因,难以满足环境成分在线监测的需求^[8-9]。

激光诱导等离子体光谱(Laser-Induced Plasma Spectroscopy, LIPS)具有无需采样预处理、可原位检测、分析简便、检测速度快、设备紧凑和操作简便等优点,在环境介质化学元素成分直接在线监测方面具有较大的应用潜力。20 世纪 80 年代,LIPS 开始应用到气溶胶分析中。Cremers 和 Radziemski 等针对气溶胶中的硫、镉、铅等众多元素开展了研究^[10-13]。洛斯阿拉莫斯国家实验室通过 LIBS 直接分析得到气溶胶中铍元素的检测限为 $0.7 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[10]。但是对于原子序数较大的重金属元素,常规 LIPS 装置的检测限多在每立方米毫克量级。Cheng 等利用气流聚焦的 LIPS (ABF-LIPS)将气溶胶中重金属元素铅的直接探测灵敏度提高到 $60 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 左右^[14]。Hahn 等提出条件分析法进行光谱数据处理,可以将目标谱线强度提升 2~3 个数量级,气溶胶中钙元素的检测限提升到 $0.45 \mu\text{g}/\text{m}^3$ ^[15-18]。国内也有团队开展 LIPS 用于气溶胶分析方面的研究^[19-23],但国内针对气溶胶中锶元素直接在线监测的报道较少。陈世和等开展煤粉流的直接光谱监测研究,得到

对煤粉探测的最佳激光参数^[22]。刘林美等利用 LIPS 探测大气中锶元素的灵敏度达到每立方米毫克量级^[23]。

本文基于实验室搭建的 LIPS 装置直接探测气溶胶中锶,利用整体平均法对气溶胶等离子体光谱分析的结果显示,实验装置对锶元素的检测限为 $809 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。条件分析法可以有效提升平均光谱的信噪比,但是对灵敏度的提升有限。讨论了含锶气溶胶统计学特性和数据分析方法对谱线强度的影响,提出在测量周期内利用累计光谱取代平均光谱,可将系统的灵敏度提升近 3 个数量级。利用条件分析累计法开展气溶胶中锶的探测,检测限达到 $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$,初步满足工业排放监测需求。

2 实验装置

利用 LIPS 在线监测含锶气溶胶的实验装置如图 1 所示。实验使用粒径为 $2 \mu\text{m}$ 的单分散钛酸锶颗粒产生含锶气溶胶。粉尘气溶胶发生器(TOPAS SAG-410)将过滤干燥后的空气与钛酸锶颗粒混合形成单分散的含锶气溶胶。含锶气溶胶通过透明石英管被抽气泵(崂山重金属采样仪)抽入后方采样器中。

在石英玻璃管中,能量为 80 mJ 的聚焦激光脉冲与气溶胶相互作用发生击穿,产生等离子体闪光。实验所用激光器为波长 1064 nm ,重

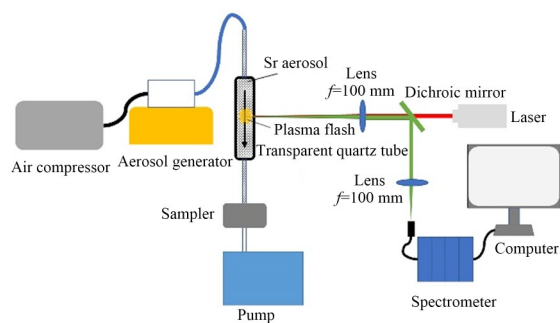


图 1 含锶气溶胶产生及 LIPS 监测装置

Fig. 1 Experimental setup for generation of Sr aerosol and LIPS monitoring

复频率为 10 Hz 的二极管泵浦固体激光器(La-pa-80)。透镜焦距为 100 mm,可以确保焦点处气溶胶的稳定击穿。激光击穿气溶胶产生的等离子体闪光被同一块透镜聚焦收集后,经二向色镜滤波耦合到传输光纤。八通道的光谱仪(AvaSpec-ULS2048CL-8EVO, Avantes)接收到光纤传输的等离子体闪光信号后,对等离子体光谱进行分析。实验中,光谱仪的积分时间设定为最小值 1 ms,采样起始时刻与激光脉冲同步。

含锶气溶胶浓度通过调节气溶胶发生器的出粉率控制,利用现行国家标准 HJ656-2013 推荐的重量法测量。采样时,抽气泵的抽气速率为 60 L/min,采样时间为 10 min。采样器中内置颗粒物采样滤膜(收集粒径大于 1 μm 的颗粒物)。使用天平(Mettler Toledo XPE56,精度为 0.001 mg)称取采样前后的滤膜质量,得到滤膜增加的质量,根据采样体积利用浓度计算公式得到含锶气溶胶的浓度。

3 实验结果

由于颗粒物气溶胶的分散性,业内多用整体平均法处理光谱数据,即对数千次测量结果平均后得到的光谱进行分析。测量过程中,程序利用傅里叶变换提取每一帧光谱的低频分量进行最小二乘拟合,从而获取连续分布的本底,将连续本底从原始光谱中扣除后,输出包含目标元素信息的气溶胶光谱。

实验得到 LIPS 装置在线监测不同浓度含锶气溶胶整体的平均光谱,如图 2 所示。从 6 000 次测量的平均光谱中可以清晰地识别出多条锶元素的特征谱线(338.07, 346.45, 407.77, 421.55 nm),由箭头标出,且特征谱线强度随着气溶胶浓度的下降而下降。

实验发现,并非每次激光激发都能激发颗粒物探测到锶元素。激光激发颗粒物时,得到的锶元素谱线强度也不稳定,如图 3 所示。这是由于气溶胶颗粒物局部分布不均匀导致的,激光脉冲存在不激发颗粒物、激发一个颗粒物、同时激发多个颗粒物的情况。在测量低密度气溶胶时,激光激发颗粒物等离子体的概率可能会达到万分

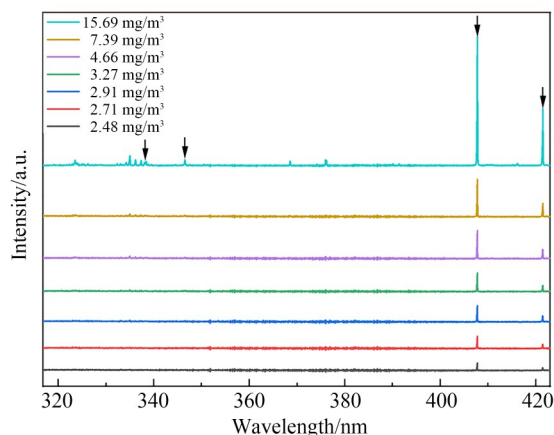


图 2 不同浓度含锶气溶胶的光谱

Fig. 2 Spectra of strontium aerosols with different concentrations

之几,采用整体平均法处理等离子光谱,会使目标元素的特征谱线淹没在本底噪声中。因此,在定标时需要考虑激光激发颗粒物的概率,采用条件分析进行光谱数据处理^[15]。在 10 min 的测量间隔内,只保留强度大于 3 倍空白光谱噪声强度标准偏差(3σ)的目标谱线光谱进行进一步的处理和分析。

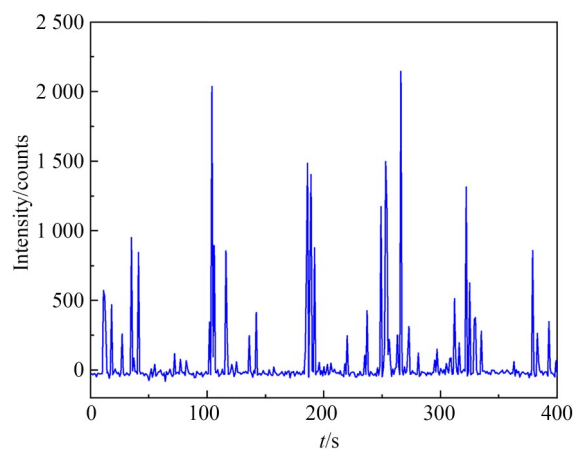


图 3 低密度气溶胶 407.77 nm 谱线强度随时间的变化

Fig. 3 Variation of spectral line intensity at 407.77 nm in low density aerosol with time

气溶胶浓度为 2.71 mg/m^3 时,相应的含锶气溶胶等离子体的激发概率约为 19%。利用整体平均法及条件分析法分别进行光谱处理,得到的钛酸锶气溶胶光谱如图 4 所示。从图中可以清晰地看出,利用条件分析平均法进行光谱分析得到

的锶元素谱线强度提升了约 8 倍。由于噪声具有随机性,同一套探测系统的噪声一定,因此,条件分析平均法使信噪比 (Signal-to-Noise Ratio, SNR) 增加约 8 倍。

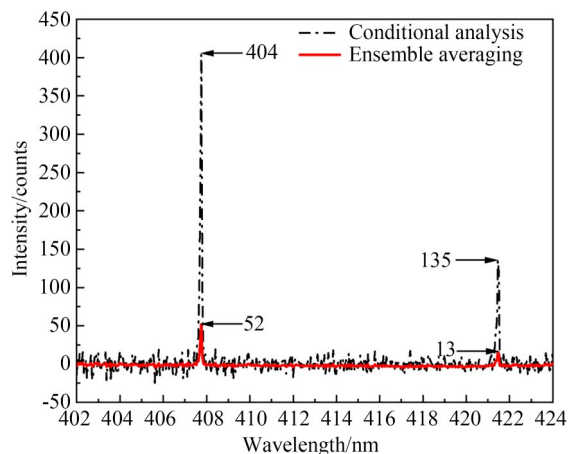


图 4 整体平均法及条件分析平均法的钛酸锶气溶胶光谱对比

Fig. 4 Comparison of strontium aerosol by ensemble averaging and conditional analysis

由于条件分析平均法考虑了激光击中颗粒物的概率因素,通过滤除不符合标准的“空白”光谱提升有效光谱的比重,其效果可以视为一种数字虚拟滤膜,对目标谱线进行富集,以提升目标谱线的平均强度。

选择探测通道锶元素的最强特征谱线 Sr II 407.77 nm。根据整体平均法和条件分析平均法的谱线强度建立的定标曲线如图 5 所示。谱线平

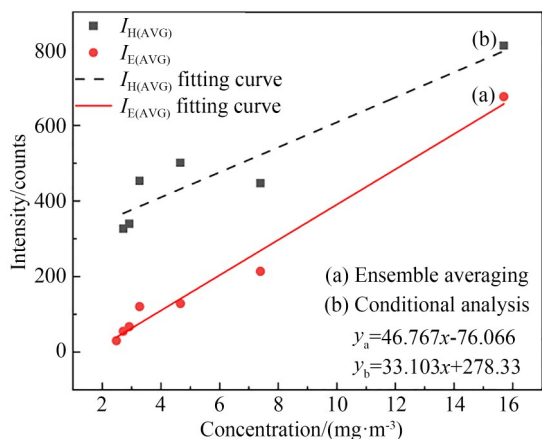


图 5 两种光谱处理方式的定标曲线对比

Fig. 5 Calibration curves of two spectral analysis methods

均强度 (I) 与气溶胶颗粒物浓度 (c) 的定标关系可以表示为:

$$I = kc + b, \quad (1)$$

其中: k 为定标曲线斜率, b 为定标曲线截距。

利用公式 $3\sigma/k$ 计算探测系统的检测限,得到整体平均法的检测限为 $809 \mu\text{g}/\text{m}^3$,条件分析平均法的检测限为 $1.143 \text{ mg}/\text{m}^3$,条件分析平均法的检测限相对于整体平均法没有明显改善。

4 讨 论

4.1 激光等离子体的激发

4.1.1 颗粒物数密度对等离子体参数的影响

为了探究颗粒物数密度与谱线强度的影响,对等离子体温度进行计算。当等离子体满足局部热力学平衡条件时,等离子体温度可以利用 Boltzmann 公式分析^[24]:

$$\ln \frac{I_k}{g_k A_{ki}} = -\frac{1}{k_B T} E_k + \ln \frac{F n_s}{U_s(T)}, \quad (2)$$

其中: I_k 为谱线强度, g_k 为能级简并度, A_{ki} 为跃迁几率, E_k 为高能级能量, k_B 为玻尔兹曼常数, T 为等离子体温度, F 为实验因子, n_s 为数密度, $U_s(T)$ 为配分函数。

在光谱中选取锶元素的多条离子谱线,按照上述方程绘于如图 6 所示的坐标系中,进行线性拟合,通过拟合方程的斜率求解出等离子体温度。当 407.77 nm 特征谱线强度为 8 216 计数时,利用图 6(a) 的曲线计算得到等离子体温度为 $(12\,052 \pm 1\,500) \text{ K}$,对应的锶特征谱线参数如表 1 所示。随机选取 407.77 nm 特征谱线处强度分别为 4 617 计数、1 841 计数、1 083 计数对应的光谱进行等离子体温度计算,得到的拟合曲线如图

表 1 计算等离子体温度时选择的谱线及其参数值

Tab. 1 Parameters of elemental lines used for excitation temperature calculations along with parameters

波长/nm	能量/eV	A_{ki}	g_k	$I(8216)/\text{Counts}$
346.446	6.617	3.1	6	692
347.489	6.607	0.51	4	74
407.770	3.030	1.41	4	8 216
416.180	5.919	0.65	2	225
421.552	2.940	1.279	2	3 807

6(b)~6(d)所示。计算得到其等离子体温度分别为 11 200,11 727 及 11 751 K。4 个谱线强度对应的等离子体温度的相对标准偏差为 3.03%,可

以认为光谱强度与等离子体温度无关。根据式 (2),特征谱线强度与等离子体中的含锆量存在正相关关系。

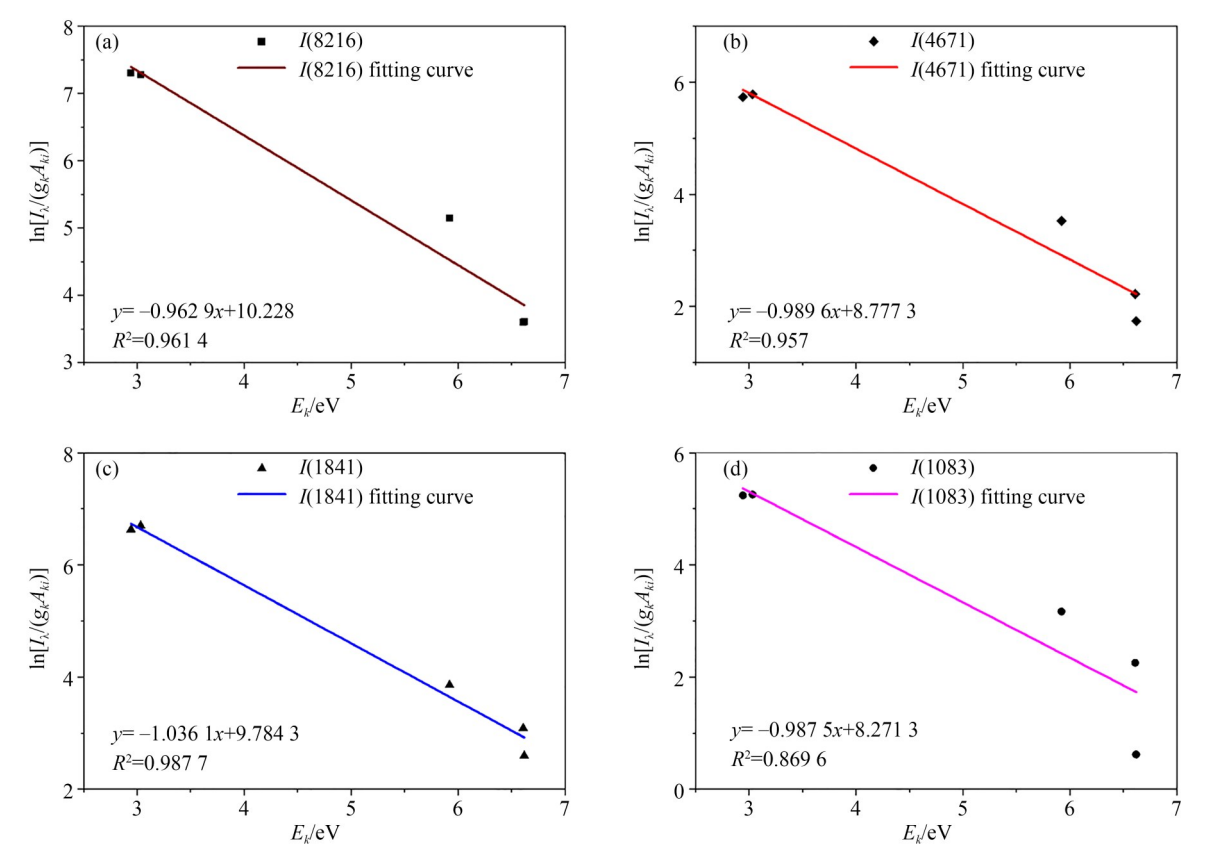


图 6 不同强度谱线的 Boltzmann 拟合曲线
Fig. 6 Boltzmann plot of spectra with different intensities

4. 1. 2 颗粒物数密度对锆谱线激发概率的影响

当气溶胶浓度大于 15.69 mg/m³时,几乎每一次激光激发过程都能记录锆元素,颗粒物等离子体的激发概率接近 100%。随着气溶胶中颗粒物浓度的下降,激光激发等离子体的概率随之下降。钛酸锆的密度为 4.81 g/cm³,实验中选用的钛酸锆单分散颗粒物粒径为 2 μm。根据气溶胶浓度与颗粒物密度之间的换算关系^[25],计算得到实验中不同质量浓度的钛酸锆气溶胶对应的数量密度,如表 2 所示。

实验测量的激光激发概率随颗粒物数密度及气溶胶浓度的线性变化如图 7 所示。这证明激光等离子体激发概率强烈依赖于颗粒物的数密度。颗粒物等离子体的激发概率与颗粒物密度有关,颗粒物密度越高,激光击穿颗粒物的可能

表 2 气溶胶质量浓度与数量密度的关系
Tab. 2 Relationship between aerosol mass concentration and density

质量浓度 $C/(\text{mg}\cdot\text{m}^{-3})$	数密度 $n/(10^8 \text{ particle}\cdot\text{m}^{-3})$
2.711 363	1.35
2.912 524	1.45
3.267 69	1.62
4.660 648	2.31
7.386 897	3.67
15.687 24	7.79

性就越大,得到的有效光谱就越多。因此,当气溶胶中的颗粒物浓度小于 1 mg/m³时,颗粒物气

溶胶监测需要考虑颗粒物数密度对铈谱线激发概率的影响。

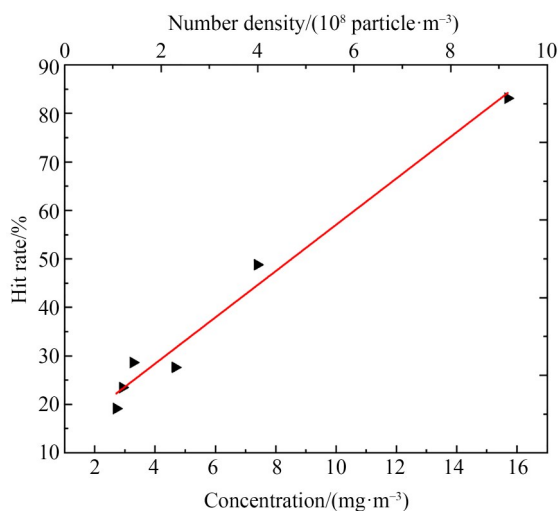


图7 颗粒物等离子体激发概率随气溶胶浓度及颗粒物数密度的变化

Fig. 7 Variation of particle plasma hit rate with aerosol concentration and number density

4.2 光谱的数据处理

一般情况下,激光等离子体的光谱信号由原子发射谱线(I_p)、背景光谱(I_B)和噪声谱(I_n)构成。假设在特定的测量周期内,激光总发射次数为 N ,由于气溶胶局部不均匀,激光激发颗粒物的概率为 r 。则整体平均的谱线强度($I_{E(AVG)}$)可以表示为:

$$I_{E(AVG)} = \frac{\sum_{i=1}^N I_p + \sum_{i=1}^N I_B + \sum_{i=1}^N I_n}{N}. \quad (3)$$

由于只有激光激发颗粒物才产生原子发射谱线,而空白光谱的本底及噪声的统计平均值为常量,则整体平均谱线强度可以化简为:

$$I_{E(AVG)} = \frac{\sum_{i=1}^{rN} I_p}{N} + I_B + I_n. \quad (4)$$

条件分析平均后谱线强度($I_{H(AVG)}$)可表示为:

$$I_{H(AVG)} = \frac{\sum_{i=1}^{rN} I_p + \sum_{i=1}^{rN} I_B + \sum_{i=1}^{rN} I_n}{rN} = \frac{\sum_{i=1}^{rN} I_p}{rN} + I_B + I_n. \quad (5)$$

比较式(4)与式(5)可以看出,只有原子发射谱线强度部分发生变化,平均谱线强度与激

光激发概率成负相关。当激光激发概率很低,即 $r \ll 1$ 时,条件分析平均可将谱线强度提升 $1/r$ 倍。

在进行定标曲线绘制时,激发概率越小,对应的谱线强度提升越大,条件分析平均的定标曲线斜率相较于整体平均后曲线斜率减小,而本底和噪声没有压制,检测限没有任何改善。

本文认为在测量周期内利用累计光谱进行数据处理可能获得更好的探测效果。由于这里讨论的所有光谱已进行扣除本底预处理,且噪声具有随机性,进行光谱累计后噪声不变,则条件分析累计后光谱强度(I_H)为:

$$I_H = \sum_{i=1}^{rN} I_p + I_n. \quad (6)$$

与条件分析平均后的谱线相比强度明显增加。

在测量周期(T)内采集的颗粒物总质量为 M ,气溶胶总体积为 V_T ,在这个周期内的平均浓度是 $\bar{C} = M/V_T$ 。由于累计光谱包含概率因素,谱线强度与颗粒物密度正相关,必然与颗粒物质量成正相关,则:

$$I_H \propto \bar{C} V_T. \quad (7)$$

采样周期 T 一定,气溶胶总体积一定,累计谱线强度与浓度成正相关。因此,在测量周期内,累计光谱总强度可以用于确定气溶胶中目标元素的浓度。根据条件分析累计谱进行定标曲线绘制,如图8所示。利用该定标曲线进行LIPS探测含铈气溶胶灵敏度的计算。经计算分析得到考虑激光激发概率后LIPS探测系统的检测限为 $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。与平均光谱分析相比,条件分析累计法可以将低密度气溶胶的灵敏度提升将近3个数量级。

对测量周期内光谱进行条件分析累计处理,意味着采样样本量越大,探测灵敏度越高。在颗粒物数量密度极低的情况下,只要单颗粒质量高于探测系统的质量检测限,在采样次数累计足够多时,总能探测到颗粒物的存在。

LIPS探测灵敏度由硬件系统决定,与光谱数据处理方式无关。LIPS探测灵敏度为设备所能识别的单颗粒的最小质量。对于低密度气溶胶,只要累计采样次数足够多,LIPS总能探测到微量颗粒物。但这种测量方式是以增加测量时间为代价的,对于实现实时在线监测没有实际

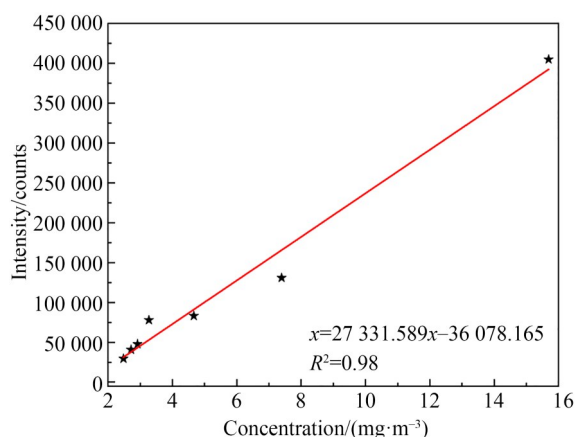


图 8 条件分析累计的钛酸锶谱线定标曲线

Fig. 8 Calibration curves of strontium aerosols by conditional cumulative analysis

意义。通过提高局部颗粒物密度的方式增强颗粒物等离子体的激光激发概率,对实现低密度气溶胶的实时在线监测更有实践意义。

5 结 论

本文实验搭建了LIPS装置开展气溶胶中锶

的直接在线测量工作,利用整体平均法对气溶胶的等离子体光谱进行了分析,得到实验装置对锶元素的检测限为 $809 \mu\text{g}/\text{m}^3$ 。由于气溶胶颗粒物分布的不均匀性,在对低密度气溶胶监测时,需要考虑激光激发颗粒物概率的影响。利用条件分析法滤除不符合标准的“空白”光谱后,目标谱线的平均强度和信噪比提升近 8 倍,但没有改善系统的检测限。

本文研究了含锶气溶胶统计学特性和数据分析方法的影响。由于气溶胶中颗粒物的密度对等离子体温度几乎没有影响,光谱强度变化体现了激光激发气溶胶等离子体的锶含量。通过讨论条件分析法的使用范围,解释了条件分析平均可以有效提升谱线强度却无法提升探测灵敏度的原因,并提出在测量周期内利用累计光谱取代平均光谱,可以有效改善信号强度及探测灵敏度。对条件分析累计光谱分析的结果证明,该方法将实验装置的检测限提升近 3 个数量级,达到 $1.3 \mu\text{g}/\text{m}^3$,初步满足工业排放监测需求。

参考文献:

- [1] 孙晓兵,宋茂新,吴洋,等. 航空遥感大气多角度偏振辐射计及测试实验分析[J]. 光学精密工程, 2022, 30(22):2847-2859.
SUN X B, SONG M X, WU Y, *et al.* Analysis of the atmospheric multi-angle polarimetric radiometer for aerial remote sensing and its test experiments [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2022, 30 (22): 2847-2859. (in Chinese)
- [2] 刘泽阳,李学彬,孙刚,等. 中国部分地区的春季气溶胶光学特性[J]. 光学精密工程, 2020, 28(5):1021-1028.
LIU Z Y, LI X B, SUN G, *et al.* Optical properties of spring aerosol in typical areas of China [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2020, 28(5):1021-1028. (in Chinese)
- [3] 姚琳,廖欣峰,张海洋,等. 中国大气重金属污染研究进展与趋势[J]. 环境科学与管理, 2012, 37(9):41-44.
YAO L, LIAO X F, ZHANG H Y, *et al.* Progress and trend of atmospheric heavy metal pollution in China [J]. *Environmental Science and Management*, 2012, 37(9):41-44. (in Chinese)
- [4] PANAHI FAR A, COOPER D M L, DOSCHAK M R. 3-D localization of non-radioactive strontium in osteoarthritic bone: role in the dynamic labeling of bone pathological changes[J]. *Journal of Orthopaedic Research*, 2015, 33(11): 1655-1662.
- [5] 徐萍,蒋云平,王利华. 田湾核电站运行后外围环境水体中锶-90放射性水平研究[J]. 中国辐射卫生, 2011, 20(3):334-335.
XU P, JIANG Y P, WANG L H. Study on the ^{90}Sr radioactivity level in the surrounding water after the operation of Tianwan Nuclear Power Station [J]. *Chinese Journal of Radiological Health*, 2011, 20(3):334-335. (in Chinese)
- [6] WALLACE S H, SHAW S, MORRIS K, *et al.* Effect of groundwater pH and ionic strength on strontium sorption in aquifer sediments: implications for ^{90}Sr mobility at contaminated nuclear sites[J]. *Applied Geochemistry*, 2012, 27(8): 1482-1491.

- [7] O'HARA M J, BURGE S R, GRATE J W. Automated radioanalytical system for the determination of ^{90}Sr in environmental water samples by ^{90}Y Cherenkov radiation counting [J]. *Analytical Chemistry*, 2009, 81(3): 1228-1237.
- [8] 梅键民, 杨俊, 赵远昭, 等. 城市大气颗粒物中重金属污染研究进展[J]. 绿色科技, 2022, 24(16): 99-103.
- MEI J M, YANG J, ZHAO Y ZH, *et al.* Research progress of heavy metal pollution in urban atmospheric particulate matter[J]. *Journal of Green Science and Technology*, 2022, 24(16): 99-103. (in Chinese)
- [9] 王春迎, 马越超, 崔延青, 等. 大气重金属污染监测技术现状及展望[J]. 中国环保产业, 2012(5): 49-51.
- WANG CH Y, MA Y CH, CUI Y Q, *et al.* Present situation and prospect of monitoring technology for atmospheric heavy metal pollution[J]. *China Environmental Protection Industry*, 2012(5): 49-51. (in Chinese)
- [10] 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.
- [11] CREMERS D A, RADZIEMSKI L J. Direct detection of beryllium on filters using the laser spark [J]. *Applied Spectroscopy*, 1985, 39(1): 57-63.
- [12] ESSIEN M, RADZIEMSKI L J, SNEDDON J. Detection of cadmium, lead and zinc in aerosols by laser-induced breakdown spectrometry[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 1988, 3(7): 985-988.
- [13] 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.
- [14] CHENG M D, KARR L, KORNUC J, *et al.* Evaluation of aerosol lead measurement techniques using laboratory generated super-micrometer particles [J]. *Microchemical Journal*, 2002, 72(2): 209-219.
- [15] 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.
- [16] CARRANZA J E, HAHN D W. Plasma volume considerations for analysis of gaseous and aerosol samples using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2002, 17(11): 1534-1539.
- [17] 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.
- [18] DIAZ D, HAHN D W. Aerosol measurements with laser-induced breakdown spectroscopy and conditional analysis [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 179: 106107.
- [19] 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.
- ZHANG Z L, TI R F, HUANG T, *et al.* PLS cluster analysis of individual particle spectrum [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2012, 29(1): 106-113. (in Chinese)
- [20] ZHENG J P, LU J D, 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.
- [21] YIN W B, 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.
- [22] 陈世和, 陆继东, 张博, 等. 激光诱导击穿光谱法测量煤粉流的控制因素 [J]. 光学精密工程, 2013, 21(7): 1651-1658.
- CHEN SH H, LU J D, ZHANG B, *et al.* Controllable factors in detection of pulverized coal flow with LIBS [J]. *Opt. Precision Eng.*, 2013, 21(7): 1651-1658. (in Chinese)
- [23] 刘林美, 林兆祥, 龚顺生. 大气气溶胶有害成分的激光击穿光谱探测 [J]. 量子电子学报, 2013, 30(2): 134-137.
- LIU L M, LIN ZH X, GONG SH SH. Detection

- of injurious ingredient in aerosol by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Quantum Electronics*, 2013, 30 (2) : 134-137. (in Chinese)
- [24] CANTALOUB M G. Total Measurement Uncertainty (TMU) for Nondestructive Assay of Transuranic (TRU) Waste at the Waste Receiving and Processing Facility[R]. FH (US). Funding organisation: USDOE Office of Environmental Management (EM)(United States), 2000.
- [25] DIAZ D, HAHN D W, PANNE U. *LIBS for Aerosol Analysis* [M]. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy. Amsterdam: Elsevier, 2020: 499-535.

作者简介:



何洪钰(1997—),女,北京人,硕士研究生,2020年于北京工业大学获得学士学位,主要从激光光谱方面的研究。
E-mail: hehongyu_hhy@163.com

通讯作者:



高智星(1979—),男,河南郑州人,研究员,硕士生导师,2001年于南华大学获得学士学位,2007年于中国原子能科学研究院获得硕士学位,主要从事高功率准分子激光、激光与物质相互作用和激光光谱应用等方面的研究。
E-mail: gao_star@ciae.ac.cn