

蚊香元素成分的 LIBS 检测分析

王鹏展 孙对兄 苏茂根 张倩倩 董晨钟

西北师范大学物理与电子工程学院 甘肃省原子分子物理与功能材料重点实验室, 甘肃 兰州 730070

摘要 激光诱导击穿光谱(LIBS)作为一项很有前景的元素分析技术,具有原位测量、远程监控等优势,而对蚊香样品的 LIBS 检测应用是一项较新的课题。为将 LIBS 技术实际应用于环境监测领域,实验中利用时间分辨的激光诱导击穿光谱技术对蚊香样品的激光等离子体光谱进行了测量和分析,确定出蚊香中 Al、Mn、Mg、Sr、Zn、Ba、Na、Ca、Fe、Si 和 H 的 11 种元素成分;基于等离子体局域热力学平衡模型,计算了等离子体温度。利用自由定标分析方法计算了上述元素的相对含量。实验结果表明激光诱导击穿光谱技术可以用于有害元素的快捷有效检测。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;局域热力学平衡;蚊香元素成分

中图分类号 O433.5⁴ **文献标识码** A **doi**: 10.3788/LOP51.033001

Measurement and Analysis on Elemental Composition of Mosquito Coil by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Wang Pengzhan Sun Duixiong Su Maogen Zhang Qianqian Dong Chenzhong

Key Laboratory of Atomic and Molecular Physics and Functional Material of Gansu Province, College of Physics and Electronic Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou, Gansu 730070, China

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy(LIBS) has been used as a promising element analysis technique with the advantages of in-situ detection and remote monitoring etc. It is a relatively new task to apply LIBS to mosquito coil sample. In order to apply LIBS technique in the field related to environmental monitoring, we use time-resolved LIBS to measure and analyze mosquito coil sample. Eleven kinds of elemental composition of mosquito coil, which are Al, Mn, Mg, Sr, Zn, Ba, Na, Ca, Fe, Si and H, are identified. Based on local thermodynamic equilibrium (LTE) assumption, the plasma temperature is obtained. The relative concentrations of these elements are estimated by calibration-free method. The experimental result prove that LIBS can be applied to the rapid and effective detection on the harmful elements.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; local thermodynamic equilibrium; elemental composition of mosquito coil

OCIS codes 300.6170; 300.6210; 300.6365; 300.6360

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种基于激光等离子体的原子发射光谱的物质元素分析新方法^[1]。由于 LIBS 技术在元素分析方面具有无需样品预处理、近无损测量并且可以进行多元素实时测量等优点^[2],近年来,该技术已被广泛应用于固态^[3-4]、液态^[5-7]、气态^[8]物质样品中的元素分析,其应用领域涉及环境污染物监测^[9]、工业过程分析^[10-11]、化学成像^[12]、文化遗产鉴别^[13]等方面。

蚊香作为驱蚊工具在日常生活中被人们广泛使用。在蚊香的燃烧过程中,其烟气通过呼吸过程进入人体会对人体健康造成影响。目前,已有相关报道介绍了蚊香对人体健康存在以下的一些不良影响:毒理研究发现,蚊香烟气会导致实验小鼠气管上皮细胞和肺泡巨噬细胞发生形态学变化^[14-15];流行病学研究表明,

收稿日期: 2013-11-04;收到修改稿日期: 2013-12-16;网络出版日期: 2014-02-20

基金项目: 国家自然科学基金(11274254, 91126007, 11364037, 11064012)

作者简介: 王鹏展(1988—),女,硕士研究生,主要从事激光等离子体光谱方面的研究。E-mail: wpztina@163.com

导师简介: 董晨钟(1962—),男,博士,教授,主要从事原子与分子物理方面的研究。E-mail: dongcz@nwnu.edu.cn (通信联系人)

长期处于蚊香烟气环境下会诱发儿童哮喘^[16-18]。

蚊香中除了主要活性成分外,还有粘结剂、有机填料、染料和助燃剂。蚊香的制作材料本身以及制作过程中会加入重金属元素,因此检测蚊香中有害元素的成分对人们日常的健康生活具有重要意义。Liu等^[14]通过原子吸收光谱法(AAS)测量了蚊香中Cr、Pb和Zn等重金属元素的含量,由于AAS一次只能测定一种元素,因此该方法不适合多元素的快速分析。Lin等^[19]利用电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)检测出了蚊香烟雾中Cr、Cd和Pb等金属元素,虽然该技术对痕量元素的检测能力较高,但该技术运行成本较高且样品预处理过程较为复杂。与AAS和ICP-MS相比,LIBS技术具有无需样品预处理、多元素实时测量的优点,因此,利用LIBS技术分析蚊香成分并探究LIBS技术在环境检测方面的应用能力成为一项有意义的工作。

本文利用时间分辨的LIBS技术对市场常见的某一蚊香样品进行了快速分析,检测出蚊香中的14种元素。并以C为参考元素,分别计算了11种元素的相对含量。

2 实验装置

实验中采用的装置如图1所示。Nd:YAG激光器(Spectra-Physics, DCR-3D)输出波长为1064 nm,脉宽为8 ns,频率为10 Hz的脉冲激光,经焦距为50 mm的透镜后,聚焦于固定在三维(3D)平移台上的样品表面产生等离子体,其中三维平移台由Mc600控制箱驱动。调节透镜到样品靶面的距离使激光聚焦点位于靶片内部,避免靶面之前的空气被击穿,从而减少激光能量在空气中的损耗^[20-21]。为了获得稳定的等离子体光谱信号,固定于三维平移台上的样品按照设定的轨迹移动,保证激光每次打在样品靶面的新位置。利用焦距为10 cm的透镜将等离子体光信号以1:1的关系成像于Czerny-Turner型光谱仪(Shamrock SR-500i)的入射狭缝上,经光谱仪分光后,由增强型电荷耦合器件(ICCD)探测器(Andor Technology, iStar-DH734-18F-03)测量光谱。光谱仪中装有1200 groves/mm的光栅,光谱的有效探测范围为200~700 nm,闪耀波长处的分辨率可以达到0.07 nm。为了进行时间分辨测量,数字延迟发生器(Stanford Research System, DG535)用来同步激光器与ICCD探测器。实验中利用标准光源(Avalight-D/HAL-CAL)对光谱仪及探测器进行了光谱强度响应校准。

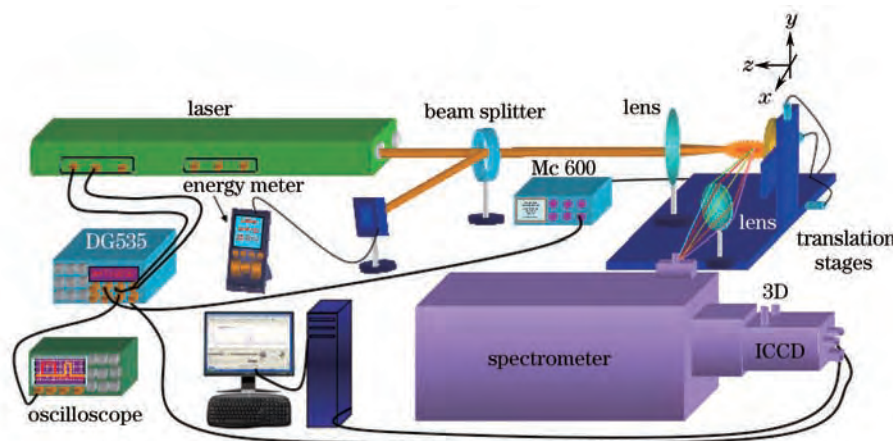


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic representation of the experimental setup

3 结果与讨论

实验中采用时间分辨(TR)测量方法来优化谱线的信噪比。根据课题组以前关于LIBS方面的工作^[22-24],探测器门宽和延迟时间分别设定为500 ns和1000 ns时,得到的谱线具有较高的信噪比。实验中测量波段的光谱为10次累积后的平均结果。根据美国国家标准与技术研究院(NIST)提供的数据库^[25]来确定谱线的元素归属。图2给出了在240~670 nm波段内蚊香的LIBS光谱,其中2nd order代表谱线的二级谱,可以看出光谱中含有Mn、Al、Sr、Mg、Zn、Ba、Si、Na、Fe、Ca、H和C等元素,其中N和O两种元素的谱线主要分布在700 nm之后。实验中共标定出这些元素的244条谱线,其中有部分谱线存在相互干扰,因此在实验分析中

选取具有以下特征的谱线:1)谱线之间相对孤立且具有较好的线型;2)谱线强度相对较弱,避免由于仪器的饱和效应产生光谱强度的非线性现象;3)定量计算中选取的谱线尽量为非共振谱线,从而尽量降低自吸收效应对谱线强度的影响。

LIBS实验中,激光产生的等离子体通常都满足化学计量烧蚀^[26],也就是说等离子体中的元素组成能够代表样品中元素的组成,因此可以通过对等离子体元素的分析来间接分析实验样品中的元素成分。一般情况下,等离子体中的某一种元素含量越多,则该元素的发光谱线越强,但是不同元素的发光情况同时还受到等离子体性质的影响(如等离子体温度、电子数密度等)。本工作通过等离子体参数的计算并利用自由定标(C-F)方法^[27]计算这些元素的相对含量。

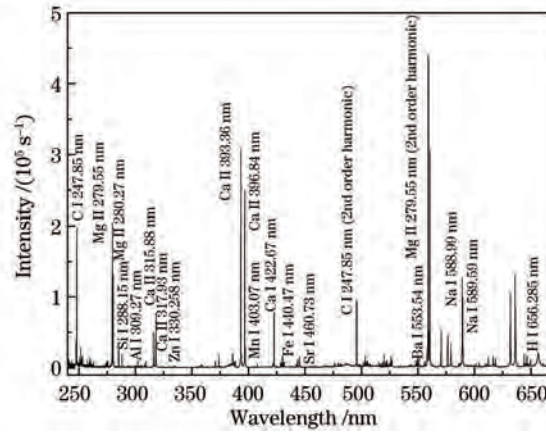


图2 激光能量 72 mJ、延迟时间 1000 ns、门宽时间 500 ns 时得到的蚊香样品在 240~670 nm 波段的光谱

Fig.2 LIBS spectra of mosquito coil sample at 240~670 nm recorded with delay time of 1000 ns, gate time of 500 ns and laser pulse energy of 72 mJ

3.1 等离子体温度

等离子体温度是描述等离子体的一个重要参数,只有等离子体处于热力学平衡(TE)或者局域热力学平衡(LTE)时等离子体温度才有物理意义。在 LIBS 实验中,通常情况下都假设在测量的等离子体空间范围内,一般都满足 LTE 条件。在等离子体满足 LTE 时,常用的测量等离子体温度的方法有 Boltzmann 和 Saha-Boltzmann 方法^[28],为了提高等离子体温度测量的准确性,通常采用 Saha-Boltzmann 方法来计算等离子体温度。

假设等离子体满足 LTE 条件且是光学薄的,根据 Saha-Boltzmann 方程^[28]

$$\ln\left(\frac{I_{ij}^z \lambda}{A_{ij} g_k}\right)^* = -\frac{1}{k_B T} E^* + \ln\left[\frac{hc N^s}{U^s(T)}\right], \quad (1)$$

式中 $E^* = E_k^z + zE_\infty^0$, z 表示粒子种类, $z=0$ 时为原子, $z=1$ 时为一次离化的离子, A_{ij} 是跃迁几率, g_k 是跃迁上能级的统计权重, λ 是谱线波长, $U^s(T)$ 是粒子 s 的配分函数, h 、 c 和 k_B 分别是普朗克常数、光速和玻尔兹曼常数, N^s 是粒子 s 的粒子数密度, T 是等离子体温度, E_k^z 、 E_∞^0 分别是跃迁上能级和第一电离能, * 表示对于原子和离子谱线其表达式略有不同:若 I_{ij}^z 为离子谱线辐射强度,则需通过下式进行修正:

$$\ln\left(\frac{I_{ij}^z \lambda}{A_{ij} g_k}\right)^* = \ln\left(\frac{I_{ij}^z \lambda}{A_{ij} g_k}\right) - z \ln\left[2\left(\frac{mk}{2\pi h^2}\right)^{3/2} \frac{T^{3/2}}{N_e}\right], \quad (2)$$

式中 N_e 为电子数密度。若 I_{ij}^z 为原子谱线,则(1)式等同于 Boltzmann 方法,即修正项对它没有意义。通过(1)式可以得到纵轴为 $\ln(I_{ij}^z \lambda / A_{ij} g_k)^*$,横轴为 E^* ,斜率为 $-\frac{1}{k_B T}$ 的一条拟合直线,然后可得到等离子体温度 T 。这里选用 Ca 的谱线计算等离子体温度,其谱线对应的原子结构参数如表 1 所示。

图 3 为选用 Ca 的原子线和离子线拟合出的 Saha-Boltzmann 图,经计算等离子体温度为 9132.9 K。

3.2 电子数密度

在激光等离子体中,谱线的主要展宽机制为 Stark 效应引起的加宽^[29],因此可以通过谱线的 Stark 加宽

计算电子数密度。谱线的加宽与电子数密度存在如下关系^[30]:

表1 计算等离子体温度时选择的Ca的谱线对应的参数

Table 1 Spectral parameters of Ca lines considered in the calculation of plasma temperature

Species	λ /nm	$A_{ki} / (10^8 \text{ s}^{-1})$	E_k /eV	g_k
Ca I	299.50	0.37	6.02	3
Ca I	299.96	0.28	6.02	3
Ca I	300.09	1.58	6.02	1
Ca I	300.69	0.75	6.02	5
Ca I	300.92	0.43	6.02	3
Ca I	428.30	0.43	4.78	5
Ca I	428.94	0.60	4.77	3
Ca I	429.90	0.47	4.77	3
Ca I	430.25	1.36	4.78	5
Ca I	430.77	1.99	4.76	1
Ca I	431.87	0.74	4.77	3
Ca I	442.54	0.50	4.68	3
Ca I	445.48	0.87	4.68	7
Ca II	370.60	0.88	12.58	2
Ca II	373.69	1.70	12.58	2

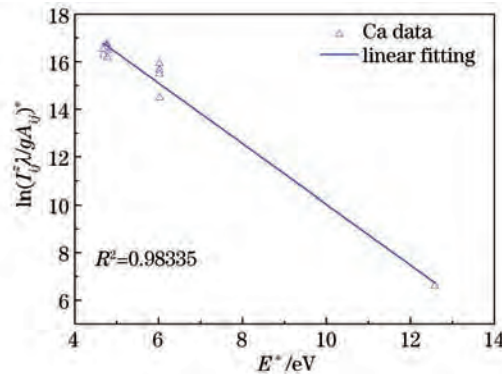


图3 Ca I和Ca II谱线拟合的Saha-Boltzmann图

Fig.3 Saha-Boltzmann plot of Ca I and Ca II lines

$$\Delta\lambda_{1/2} = 2\omega \left(\frac{N_e}{10^{16}} \right), \quad (3)$$

式中 $\Delta\lambda_{1/2}$ 是谱线的半峰全宽, 电子数密度 N_e 单位为 cm^{-3} , ω 是碰撞展宽系数, 该系数可从相关文献^[31]中查到。选取 Ca II 的 393.3 nm 谱线进行 Lorentz 拟合, 得到谱线的半峰全宽后计算出的电子数密度为 $4.17 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 。

3.3 局域热力学平衡的验证

等离子体温度的计算是基于等离子体满足 LTE 条件的基本假设, 但是通常情况下, 等离子体并不是处于 LTE 状态, 尤其是在等离子体形成的初期和冷却的后期。等离子体是否满足 LTE 条件对于等离子体温度及各元素含量的计算至关重要。实验中采用时间分辨测量方法, 通过调节延迟时间和门宽进行瞬态测量, 这种状态下的等离子体更接近于 LTE 状态。根据 McWhirter 条件^[32], 若等离子体满足 LTE 条件, 则电子数密度应满足如下的条件:

$$N_e \geq 1.6 \times 10^{12} \cdot T^{1/2} \Delta E^3, \quad (4)$$

式中 T 是等离子体温度, ΔE 是最大的能级差。在标出的谱线中, 最大 ΔE 为 5.22 eV, 根据前面计算的等离子体温度, 可以得到上式的右边等于 $2.17 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。可以看出通过 Stark 展宽得到的电子数密度满足上式。但(4)式是等离子体满足 LTE 的必要非充分条件。因此还需要进一步判断等离子体是否处于 LTE 状态。

电子数密度还可以通过 Saha 方程计算:

$$N_e = 4.83 \times 10^{15} \left(\frac{g_A}{\lambda I} \right) \left(\frac{I \lambda}{g_A} \right) T^{3/2} \exp \left[-\frac{V + E_1 - E_A}{kT} \right], \quad (5)$$

式中下标 A 表示原子谱线的参数,下标 I 表示离子谱线的参数, V 为原子的第一电离能, E_A 和 E_1 分别为原子谱线和离子谱线对应的跃迁上能级。利用表 1 中 Ca 的数据,通过上式计算得到的电子数密度为 4.03×10^{-3} 。可以看出用两种方法计算的电子数密度具有较好的一致性,据此可以进一步证明等离子体满足 LTE 条件。这是因为(5)式计算电子数密度依赖于等离子体的 LTE 状态,而 Stark 展宽计算电子数密度不依赖于等离子体状态。

3.4 元素的相对含量

基于以上计算的等离子体温度及其电子数密度,元素的相对含量可以利用 C-F 方法来计算。假设等离子体满足 LTE 条件且是光学薄的,谱线的强度可以表示为

$$I_{ki}^A = N_s A_{ki} \frac{g_k \exp \left(-\frac{E_k}{k_B T} \right)}{U(T)}. \quad (6)$$

I_{ki}^A 可由实验测量得到,通过(6)式可以计算出元素 s 的原子或离子数,再根据 Saha 方程

$$\frac{N_e N_i^s}{N_A^s} = 2 \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{h^3} \frac{U_i(T)}{U_A(T)} \exp \left(-\frac{V}{k_B T} \right), \quad (7)$$

可计算出 s 元素另一离化度的粒子数,(7)式中 N_A^s 和 N_i^s 分别为元素 s 的原子数和离子数, m_e 为电子质量。则元素 s 的总含量为

$$C_{\text{Tot}}^s = C_A^s + C_i^s, \quad (8)$$

式中 C_A^s 和 C_i^s 分别表示 s 元素的原子和离子含量。由于 LIBS 实验产生的等离子体中主要是原子和少量一次离化离子的谱线,因此含量计算时只考虑原子和一次离化离子的含量。由于蚊香中的主要成分为 C、H 和 O,因此光学薄的条件对这些元素的谱线较难满足,如果对含量做归一化处理,则会导致其他微量元素的含量估算过高,因此这里只计算元素的相对含量。 s 元素的相对含量为

$$C_{\text{Rel}}^s = \frac{(N_A^s + N_i^s) m_s}{(N_A^r + N_i^r) m_r}, \quad (9)$$

N_A^r 和 N_i^r 分别为元素 r 的原子数和离子数, m_s 是 s 元素的原子质量, m_r 是 r 元素的原子质量。实验中选取蚊香中 C 元素作为参考元素,其他元素的相对含量可以通过(9)式计算得到。由于空气中 N 和 O 会对元素含量的计算产生干扰,因此没有计算 N 和 O 的相对含量。图 4 给出了其他 11 种元素的相对含量。可以看出 H 的相对含量最高,其次是 Ca,其他元素的相对含量较低,其中 Mn、Sr、Zn 和 Ba 为重金属元素。在前期的工作中,基于 C-F 方法计算的标准样品铝合金中的各元素含量与标准值基本一致^[33],同时还利用其他分析方

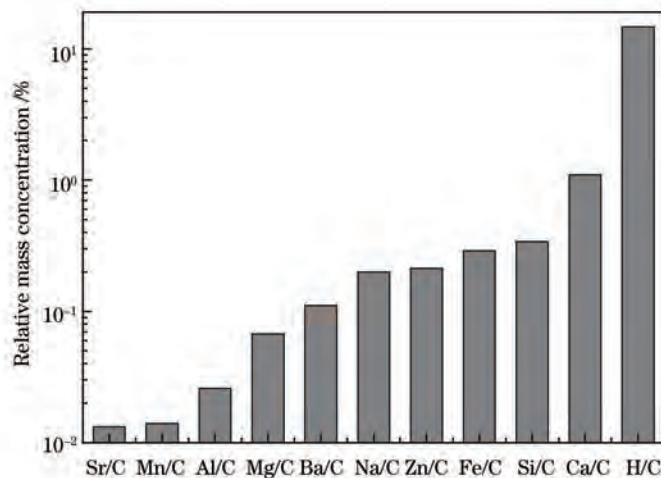


图 4 蚊香样品中各元素的相对含量,以 C 作为参考元素

Fig.4 Relative concentration of elements in mosquito coil sample given by setting C as a reference element

法分析了泥土中部分元素的含量^[34],其结果也与C-F分析方法得到的元素含量基本相同,因此,基于C-F方法计算的蚊香中各元素的相对含量是可靠的。为简便起见,这里不采用其他分析方法作为比较。

Mn是一种具有神经毒性的元素,如果过量摄入Mn元素,会出现帕金森症和肌张力障碍等症状^[35]。蚊香燃烧过程中会导致有害元素随烟气溢出,长期处于烟气环境会使得微量元素在人体和环境中累积,因此燃烧蚊香一定要在通风相对较好的环境中,从而避免对人体健康产生的危害。

4 结 论

利用LIBS技术获得了蚊香的高分辨率光谱。实验研究结果表明蚊香燃烧后烟气中含有金属元素,这些金属元素可能对人体产生有害的影响,研究结果可以进一步为环境污染监测提供参考。实验结果进一步说明:LIBS技术具备实时、在线、快速、有效检测多元素的能力,在毒害物质以及有害环境检测领域的应用将有很大潜力。

参 考 文 献

- 1 W H David, O Nicoló. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), Part I. Review of basic diagnostics and plasma particle interactions: still-challenging issues within the analytical plasma community [J]. *Appl Spectrosc*, 2010, 64(12): 335-366.
- 2 James D Winefordner, Igor B Gornushkin, Tiffany Correll, *et al.*. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star [J]. *J Anal At Spectrom*, 2004, 19(9): 1061-1083.
- 3 Sun Lanxiang, Yu Haibin, Cong Zhibo, *et al.*. Quantitative analysis of Mn and Si of steels by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neural networks [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(9): 2757-2765.
孙兰香, 于海斌, 丛智博, 等. 激光诱导击穿光谱技术结合神经网络定量分析钢中的Mn和Si [J]. *光学学报*, 2010, 30(9): 2757-2765.
- 4 Chen Xinglong, Dong Fengzhong, Tao Guoqiang, *et al.*. Fast lithology identification by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(12): 1215001.
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): 1215001.
- 5 Li Min, Zhu Xinyong, Xu Yuan, *et al.*. Quantitative determination of Cu in lake water by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(1): 013001.
李 敏, 朱心勇, 徐 媛, 等. 应用LIBS技术定量检测湖水样品中的铜[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(1): 013001.
- 6 Xu Yuan, Yao Mingyin, Liu Muhua, *et al.*. Detection of chromium in solution by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2012, 49(9): 093001.
徐 媛, 姚明印, 刘木华, 等. 溶液中铬元素的激光诱导击穿光谱检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2012, 49(9): 093001.
- 7 Xiu Junshan, Hou Huaming, Zhong Shilei, *et al.*. Quantitative determination of heavy metal element Pb in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using paper slice substrates [J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(8): 0815003.
修俊山, 侯华明, 钟石磊, 等. 以滤纸为基质利用LIBS定量分析水溶液中铅元素[J]. *中国激光*, 2011, 38(8): 0815003.
- 8 E D McNaghten, A M Parkes, B C Griffiths, *et al.*. Detection of trace concentrations of helium and argon in gas mixtures by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2009, 64(10): 1111-1118.
- 9 M A Gondal, T Hussain. Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Talanta*, 2007, 71(1): 73-80.
- 10 L Barrette, S Turmel. On-line iron-ore slurry monitoring for real-time process control of pellet making processes using laser-induced breakdown spectroscopy: graphitic vs. total carbon detection [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(6): 715-723.
- 11 Sun Lanxiang, Yu Haibin, Xin Yong, *et al.*. On-line monitoring of molten steel compositions by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(9): 0915002.
孙兰香, 于海斌, 辛 勇, 等. 基于激光诱导击穿光谱的钢液成分在线监视[J]. *中国激光*, 2011, 38(9): 0915002.
- 12 D Romero, J J Laserna. Multielemental chemical imaging using laser-induced breakdown spectrometry [J]. *Anal Chem*, 1997, 69(15): 2871-2876.

- 13 K Müller, H Stege. Evaluation of the analytical potential of laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) for the analysis of historical glasses [J]. *Archaeometry*, 2003, 45(3): 421-433.
- 14 W K Liu, M H Wong. Toxic effects of mosquito coil (a mosquito repellent) smoke on rats [J]. *Toxicol Lett*, 1987, 39(2-3): 223-239.
- 15 W K Liu, S E Sun. Ultrastructural changes of tracheal epithelium and alveolar macrophages of rats exposed to mosquito coil smoke[J]. *Toxicol Lett*, 1988, 41(2): 145-157.
- 16 B H Azizi, R L Henry. The effects of indoor environmental factors on respiratory illness in primary school children in Kuala Lumpur [J]. *Int J Epidemiol*, 1991, 20(1): 144-150.
- 17 D Fagbule, E E Ekanem. Some environmental risk factors for childhood asthma: a case-control study [J]. *Ann Trop Paediatr*, 1994, 14(1): 15-19.
- 18 L C L Koo, J H C Ho. Mosquito coil smoke and respiratory health among Hong Kong Chinese epidemiological studies [J]. *Indoor Environ*, 1994, 3(5): 304-310.
- 19 T S Lin, F M Shen. Trace metals in mosquito coil smoke[J]. *Environ Contam Toxicol* 2005, 74(1): 184-189.
- 20 A Salleo, F Y Génin, M D Feit, *et al.*. Energy deposition at front and rear surfaces during picosecond laser interaction with fused silica [J]. *Appl Phys Lett*, 2001, 78(19): 2840-2842.
- 21 B Le Drogoff, J Margot, M Chaker, *et al.*. Temporal characterization of femtosecond laser pulses induced plasma for spectrochemical analysis of aluminum alloys [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(6): 987-1002.
- 22 Duixiong Sun, Maogen Su, Chenzhong Dong, *et al.*. A semi-quantitative analysis of essential micronutrient in folium lycii using laser-induced breakdown spectroscopy technique [J]. *Plasma Sci Technol*, 2010, 12(4): 478-481.
- 23 Lingling Peng, Duixiong Sun, Maogen Su, *et al.*. Rapid analysis on the heavy metal content of spent zinc-manganese batteries by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Opt Laser Technol*, 2012, 44(8): 2469-2475.
- 24 Jiantong Han, Duixiong Sun, Maogen Su, *et al.*. Quantitative analysis of metallic elements in tobacco and tobacco ash by calibration free laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Anal Lett*, 2012, 45(13): 1936-1945.
- 25 National Institute of Standards and Technology. Atomic Spectral Database [OL]. http://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- 26 N E Widjonarko, J D Perkins, J E Leisch, *et al.*. Stoichiometric analysis of compositionally graded combinatorial amorphous thin film oxides using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Rev Sci Instrum*, 2010, 81(7): 073103.
- 27 A Ciucci, M Corsi, V Palleschi, *et al.*. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy [J]. *Appl Spectrosc*, 1999, 53(8): 960-964.
- 28 J A Aguilera, C Aragón. Multi-element Saha-Boltzmann and Boltzmann plots in laser-induced plasmas [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2007, 62(4): 378-385.
- 29 H R Griem. *Spectral Line Broadening by Plasmas* [M]. New York: Academic Press, 1974. 226-231.
- 30 N Konjevic. Plasma broadening and shifting of non-hydrogenic spectral lines: present status and applications [J]. *Phys Rep*, 1999, 316(6): 339-401.
- 31 H R Griem. *Plasma Spectroscopy* [M]. New York: McGraw-Hill, 1964, 498.
- 32 R W P McWhirter. In: R.H. Huddleston, S.L. Leonard(Eds). *Plasma Diagnostic Techniques* [M]. New York: Academic Press, 1965. 201-264.
- 33 Sun Duixiong, Su Maogen, Dong Chenzhong, *et al.*. Quantitative analysis of element concentration in Al alloy by using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2010, 59(7): 4571-4576.
孙对兄, 苏茂根, 董晨钟, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的铝合金成分定量分析[J]. *物理学报*, 2010, 59(7): 4571-4576.
- 34 G C He, D X Sun, M G Su, *et al.*. A quantitative analysis of elements in soil using laser-induced breakdown spectroscopy technique [J]. *Eur Phys J Appl Phys*, 2011, 55(3): 30701.
- 35 G C Maria, C K William. The diagnosis of manganese-induced parkinsonism [J]. *Neuro Toxicology*, 2006, 27(3): 340-346.