

# LIBS 快速评价产品质量属性的研究进展及在中药的应用前景

刘晓娜<sup>1</sup> 吴志生<sup>1,2,3</sup> 乔延江<sup>1,2,3</sup>

(1 北京中医药大学,北京,100102; 2 国家中医药管理局中药信息工程重点研究室,北京,100102;

3 北京市中药基础与新药研究重点实验室,北京,100102)

**摘要** 激光诱导击穿光谱技术(LIBS)是一种基于原子发射光谱的元素分析技术,具有“快速、实时、无损、原位”等优势。本文介绍 LIBS 快速分析的特征;系统综述了该技术在工业、农业、医药、环境、艺术与考古、远程遥感领域快速评价产品质量属性的应用进展,展望了 LIBS 技术未来的发展空间及中药的应用前景。

**关键词** 激光诱导击穿光谱;快速评价;元素分析

## Review on Rapid Evaluation of Product Quality Attributes and Application Prospects in Chinese Materia Medica

Liu Xiaona<sup>1</sup>, Wu Zhisheng<sup>1,2,3</sup>, Qiao Yanjiang<sup>1,2,3</sup>

(Beijing University of Chinese Medicine, Beijing 100102, China TCM information Engineering Research Center, Engineering Research Center of Key Technologies for Chinese Medicine Production and New Drug Development, Ministry of Education of People's Republic of China, Beijing 100102, China)

**Abstract** Laser - induced breakdown spectroscopy(LIBS) is an analysis technique based on the elements of atomic emission spectroscopy, which attributes fast, real - time, non - destructive, in - situ etc. This paper focuses on the fast evaluation characteristic of LIBS and reviews the applications of LIBS, including industry, agriculture, medicine, environment, art and archeology, remote sensing and stand - off. Finally, future application prospects of the LIBS in potential fields are presented, especially in Chinese materia medica.

**Key Words** Laser - induced breakdown spectroscopy; Fast evaluation; Elemental analysis

doi:10.3969/j.issn.1673-7202.2013.11.002

## 1 引言

快速评价产品质量属性已经成为工业、农业、环境等领域的发展趋势。激光诱导击穿光谱技术(Laser - induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)是以激光作为激发源,诱导产生激光等离子体的原子发射光谱,是一门基于物理学和光谱学的快速评价物质元素及浓度的分析技术。LIBS 又称激光诱导等离子体光谱(Laser - induced Plasma Spectroscopy, LIPS)。相对电感耦合等离子体质谱(ICP - MS)、原子吸收光谱(AAS)等传统光谱化学分析技术,LIBS 技术具有“快速、实时、无损、原位”等优势。

随着激光技术、探测光学技术及成像技术的不断创新,LIBS 进入了一个快速发展时期。涌现出双脉冲或多脉冲激光诱导击穿光谱、时间或空间分辨激光诱导击穿光谱、偏振激光诱导击穿光谱、微探针激光诱导击穿光谱、分子激光诱导击穿光谱及 LIBS 与其他分析技术联合应用光谱(拉曼 - 激光诱导击穿光谱)等<sup>[1]</sup>。此外,研究者引入光纤技术,致力开发简单、可靠、便携

式的 LIBS 仪器系统,增强了 LIBS 技术的可靠性和实用性,使其更适于原位、现场和远程及恶劣环境中的应用。与传统分析技术相比较,LIBS 技术初步显现出独特的优势和潜在的科学价值及社会意义,值得深入研究。

## 2 LIBS 快速分析的特征

2.1 LIBS 的优势与缺点<sup>[2]</sup> LIBS 优势包括:1)快速分析,单个的激光脉冲足以预测样品的元素组成,所需时间仅为几秒钟;2)无需或几乎不需要样品预处理,适合连续在线检测或直接检测,实现真正意义上的快速评价;3)近似无损,激光聚焦光斑小(30 ~ 300 μm),对样品损害性小;4)多元素识别,检测波长 200 ~ 1000nm,可以检测元素周期表上绝大部分元素;5)多元素同时分析,中阶梯光栅、像增强电感耦合器件实现一次检测同时获得样品组分多元素信息;6)检测对象多元化,可检测固体、液体、气体、气溶胶四种形态的物质;7)原位分析与非接触式远程遥感探测,光纤传输信号、便携式光谱仪,辅助数据存储及处理软件;8)真实

反映元素的空间分布信息;9)相对安全的绿色检测技术。

LIBS 缺点包括:1)精密度、稳定性、检测限受自吸收效应、基体效应等因素影响,包括透镜到样品的距离,脉冲激光功率,环境大气的特性(压力、气体性质)等操作参数。在实际应用中,难以同时控制操作参数以最大限度地提高 LIBS 分析能力。2)需要采取措施以避免实验者眼部伤害。

2.2 采样关键技术 样品形态、粗糙程度、粒度等样品性质影响 LIBS 定性检测。为获得稳定的信号,需要对样品进行处理或手动聚焦。样品处理方法主要有:1)固体:横切、研磨、制成小丸;2)液体:防溅射小隔室;转置于固定相(滤纸、竹炭、电沉积至金属表面);3)气体与气溶胶:将气体中成分富集到过滤器上。自动聚焦功能获得理想的透镜到样品距离,实现 LIBS 非平面物体的三维化学分布分析<sup>[3]</sup>。

2.3 元素辨识与定量模型<sup>[4]</sup> 在 LIBS 技术中,高强度激光脉冲经过反射镜和透镜聚焦到样品,样品表面电离产生等离子体,由光谱仪和探测系统收集光谱。光谱呈现出元素波长和辐射谱线信号强度,通过对特征谱线的辨识与测量,实现待测物定性分析与定量分析。

20 世纪 70 年代,化学计量学被用于 LIBS 数据分析,应用统计学原理和数学模型得出化学分析结果。LIBS 辨识与定量方法主要分为两类,一种是有标样参考的对比分析:标准曲线法、相关性分析方法;另一种是无标样分析:人工神经网络预测方法、自由定标法和多元素强度比例算法等。在诸多方法中,自由定标<sup>[5]</sup>(Calibration Free, CF)是一种减少基质效应的有效方法,解决了 LIBS 定量分析中的一些难题。

### 3 应用研究进展

1960 年第一台红宝石激光器问世。之后数十年,LIBS 实验装置不断更新,包括高频率高稳定性激光器、高分辨率/宽光谱范围色散光学元件(中阶梯光栅, Echelle)、新型的光谱探测器件(像增强电感耦合器件, ICCD)、高分辨率多通道系统、高分辨的成像系统及自动聚焦系统等<sup>[6]</sup>。目前,光纤耦合型、便携式、遥感式仪器成为发展主流。伴随激光技术和光谱探测技术的发展,LIBS 技术日趋成熟。近来,LIBS 技术已成为光谱分析中热门技术之一,并渗透到越来越多的研究和应用领域,如工业、农业、医药、环境、艺术与考古、空间探索、军事爆炸探测和同位素检测等<sup>[7]</sup>。

#### 3.1 工业领域

3.1.1 合金中微量元素检测 材料微量元素分析、原位空间分布及在线实时控制分析是合金分析面临的三

大难题。研究者应用 LIBS 技术分析合金中微量元素和熔融金属中主要元素,一定程度上解决了上述难题。WalidTawfik<sup>[8]</sup>采用便携式阶梯光栅光谱仪(Mechelle 7500)、ICCD 探测器同时定性和定量分析铝合金中的 6 种微量元素;合金中 Fe、Be、Mg、Si、Mn、Cu 元素的线性回归系数为 98%~99%;检测限值达到 ppm 级,精确度为 3%~8%。LIBS 定量分析 1400~1600℃ 熔融金属中的主要元素<sup>[9]</sup>。

3.1.2 在线检测防腐剂处理与未处理木料 材料分类及过程监控是 LIBS 定性分析的另一个应用方向。LIBS 在线评估铬砷酸铜(CCA)处理的木料,通过铬原子特征谱线成功区分 CCA 处理与未经处理的木料<sup>[10]</sup>;移动式 LIBS 装置实现木料加工和回收过程中的自动分拣,LIBS 技术成为通用测量手段。LIBS 技术能够在几秒钟内检测防腐木材及家具中的主要和微量元素,快速辨别其中的有害物质<sup>[11]</sup>。

3.2 农业领域 日常饮食是人体获得必需矿物质元素的重要途径,而农产品残留的有害重金属损害人体健康。LIBS 能够在不破坏待测物质的前提下,快速获取质量属性,满足农产品质量检测的要求。

3.2.1 矿物质元素检测 LIBS 结合统计学分析方法快速检测南丰蜜橘果皮和果肉中矿物质元素。结果表明,在果皮与果肉中 Ca、Cu、Fe、Na 四种元素的含量存在差异性<sup>[12]</sup>。

3.2.2 重金属检测 LIBS 技术建立了赣南脐橙表皮中 Pb、Cr 元素的定量分析模型<sup>[13]</sup>,验证了该技术定量分析脐橙中重金属元素的可行性。

3.3 医药领域 LIBS 技术在快速医学诊断、法医、制剂过程分析与监控、药品真伪识别等领域均具有较好的应用前景。快速分析骨骼、牙齿、头发、血液等生物材料不仅可获得生物的生活年代、栖息地信息、营养等信息<sup>[14-15]</sup>,也可诊断人类牙齿、肠胃系统、泌尿系统疾病。在制药领域,LIBS 技术快速表征片剂质量属性,有利于药品生产的过程分析与质量控制;而 LIBS 技术快速辨识药品真伪,则有利于药品市场的质量监管。

3.3.1 组织分类 采用 LIBS 技术与化学计量学技术相结合,成功识别鸡的六种组织(脑,肺,脾,肝,肾,骨骼肌)<sup>[16]</sup>。

3.3.2 体内恶性细胞检测 Akshaya Kumar<sup>[17]</sup>首次探索 LIBS 癌症检测,通过 Ca/Cu 浓度比及 Na/k 浓度比,成功区分正常与恶性肿瘤细胞。同时采用电感耦合等离子体发射光谱法验证了 LIBS 测试结果的可靠性。LIBS 将成为一种具有潜力的快速诊断体内癌症的新型技术。

3.3.3 快速、在线过程分析 美国食品和药物管理局(FDA)倡导在制药行业中推广使用过程分析技术,增强了制药领域应用 LIBS 技术进行快速检测和定量分析的兴趣<sup>[18]</sup>。基于质量源于设计(QbD)理念,LIBS 技术与统计学方法相结合改善了片剂的包衣过程<sup>[19]</sup>。LIBS 首次用于现场评价包衣厚度和均匀性。LIBS 提供了无需耐酸性测试,快速表征片剂的包衣厚度、均匀性和光降解预测;快速评价片内与片间、批次内与批次间差异的过程分析技术,促进了制药领域在线过程分析与控制的发展<sup>[20]</sup>。

3.3.4 LIBS 定量分析医药产品 LIBS 快速分析药物组成。通过建立 P 与 Cl 元素、硬脂酸镁及活性成分的响应曲线<sup>[21]</sup>,实现组分相近药物的快速区分。此方法也适于含其它元素(S、K、Na 等)的化合物。碳线内标校正及氦气显著地提高 LIBS 的灵敏度、精密度等分析性能<sup>[22]</sup>,实现 P、Mg 的定量分析。

3.3.5 药品种类及真伪鉴别 LIBS 可同时检测有机和无机元素,令 ICP-OES 或 ICP-MS 等传统分析技术望尘莫及。在处理假冒药品事件中,LIBS 通过提取元素信息,辨别药品尤其非处方药的真伪<sup>[23]</sup>。此外,LIBS 技术在中药中也有应用,如对中药材天麻的定性分析<sup>[24]</sup>,为 LIBS 应用于中药材道地性及真伪鉴别提供依据。

3.4 环境监测 环境中重金属污染日益严重并已经进入事故多发期,在环境污染监测方面 LIBS 彰显了其简单、快速、原位、精确、低成本分析的优势。

3.4.1 土壤污染监测 Michela Corsi 等首次应用双脉冲及 CF-LIBS 技术对土壤和沉积物有机和无机物进行定量分析<sup>[25]</sup>。S. Pandhija 等采用 CF-LIBS 方法分析土壤中重金属,Cd、Co、Cr、Zn、Pb 元素检测结果与 ICP-OES 检测结果一致<sup>[26]</sup>。

3.4.2 污水、空气监测 LIBS 监测水质硬度及重金属的含量<sup>[27]</sup>,采用共振双脉冲 LIBS 检测水中的重金属,Pb 元素检测限约为 60ppb;监测工业废水中重金属<sup>[28]</sup>;原位监测 PM<sub>2.5</sub>、PM<sub>10</sub> 中的重金属<sup>[29-30]</sup>和工业颗粒排放物(气溶胶粒子中的重金属和硫酸气溶胶)<sup>[31-32]</sup>。

3.4.3 塑料制品检测 塑料回收过程中存在重金属的二次污染,响了塑料的顺利分类。LIBS 可以对塑料中不可降解成分进行快速、准确的在线分析,为塑料分类和重金属前期处理提供了高效便捷的工具<sup>[33]</sup>。

3.5 艺术与考古 便携式 LIBS 快速原位评价考古样本,几秒钟内完成轻元素分析<sup>[34]</sup>。便携式 LIBS 仪器提供早期挖掘过程分析信息并反馈给考古学家,引导

持续挖掘。同时 LIBS 可定位腐蚀类型和程度,为妥善规划文物保护提供依据。LIBS 的另一个固有属性是元素空间定位。应用不同操作模式的 LIBS 可以获得二维化学图、二维化学层析图、三维非平面化学图。Nicolas 等<sup>[35]</sup>,采用自动聚焦获得陶瓷样品 Zr、Cr 元素的三维化学分布图。Fortes FJ<sup>[36]</sup>等,应用 LIBS 技术原位分析马拉加大教堂,获得建筑石材元素空间分布信息。

3.6 远程遥感 远程及开放式的 LIBS 分析是目前研究的热门话题,LIBS 技术在太空与海洋探索领域、恶劣环境及安全的距离内监控大规模杀伤性武器(化学、生物、放射性,核和爆炸)方面均具有潜在的应用价值。

3.6.1 太空探索 LIBS 分析技术在火星探测(包括矿物学和行星地质学)一直是焦点学科。美国宇航局科学实验室首次将 LIBS 技术应用于行星科学<sup>[37]</sup>。CREMERS 等<sup>[38]</sup>研究了基于 LIBS 火星探测有关的问题,包括极地地区水冰分析、远程矿物学及 Cl 与 S 元素识别等。

3.6.2 爆炸侦探 爆炸物痕迹检测是防止恐怖袭击及预测灾难性后果的一个重要领域<sup>[39]</sup>。Gottfried<sup>[40]</sup>等人采用 LIBS 技术通过 N、O、H 元素的峰值比成功地辨别有机炸药和非炸药有机物。

## 4 展望

作为快速评价产品质量属性的元素检测技术,LIBS 已经被应用到许多领域,并展示了该技术的巨大优势。现在的 LIBS 技术在精密度、检测限方面仍存在不足,但是通过深入认识光及等离子体原理、优化影响因素、开发精确的软件校准程序等手段,可有效弥补 LIBS 技术缺陷,提升快速评价产品属性的可靠性、准确性和实用性。随着 LIBS 技术的不断完善,这项快速评价产品质量属性的新兴技术将影响诸多领域的科学研究与生产实践,在中药、医学诊断、法医鉴定、航空材料及新兴领域具有广泛的应用前景。

## 参考文献

- [1] Francisco J. Fortes, Javier Moros, Patricia Lucena, et al. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy [J]. Anal. Chem., 2013, 85: 640-669.
- [2] David A. Cremers, Rosemarie C. Chinni. Laser-Induced Breakdown Spectroscopy - Capabilities and Limitations [J]. Applied Spectroscopy Reviews, 2009, 44(6): 457-506.
- [3] M. L. Shah, A. K. Pulhani, G. P. Gupta, et al. Quantitative elemental analysis of steel using calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Applied Optics, 2012, 51(20): 4612-4621.
- [4] Nicolas G., Mateo M. P., Pinon V. 3D chemical maps of non-flat surfaces by laser induced breakdown spectroscopy [J]. J. Anal. Atom. Spectrom., 2007, 22(10): 1244-1249.
- [5] 谢承利, 陆继东, 姚顺春, 等. 激光诱导击穿光谱物质辨识与定量分析 [J]. 光与光电子学进展, 2009(1): 65-72.
- [6] Leon Radziemski, David Cremers. A brief history of laser-induced

- breakdown spectroscopy: From the concept of atoms to LIBS 2012 [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 87: 3 – 10.
- [7] Hahn, David W., Omenetto, Nicoló. Laser – Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS), Part II: Review of Instrumental and Methodological Approaches to Material Analysis and Applications to Different Fields [J]. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66(4): 347 – 419.
- [8] Walid Tawfik Y Mohamed. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable Echelle spectrometer with ICCD camera [J]. *Optics and Laser Technology*, 2008, 40(1): 30 – 38.
- [9] U. Panne, R. E. Neuhauser, C. Haisch, H. Fink, et al. Remote Analysis of a Mineral Melt by Laser – Induced Plasma Spectroscopy, *Appl. Spectrosc.*, 2002, 56(3): 375 – 380.
- [10] Uhl A., Loeb K., Kreuchwig L. Fast analysis of wood preservers using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(6): 795 – 806.
- [11] T. M. Moskal, D. W. Hahn. On – Line Sorting of Wood Treated with Chromated Copper Arsenate Using Laser – Induced Breakdown Spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2002, 56(10): 1337 – 1344.
- [12] 李秋连, 姚明印, 刘木华, 等. 激光诱导击穿光谱快速检测南丰蜜桔矿质元素 [J]. *红外与激光工程*, 2010, 39(增刊): 314 – 318.
- [13] 雷泽剑. 基于激光诱导击穿光谱技术的赣南脐橙中重金属元素 (Pb 和 Cr) 的定量分析研究 [D]. 南昌: 江西农业大学, 2012.
- [14] Akshaya Kumar, Fang – Yu Yueh, Jagdish P. Singh, et al. Characterization of malignant tissue cells by laser – induced breakdown spectroscopy [J]. *Virtual Journal of Biological Physics Research*, 2005, 9(2): 5399 – 5403.
- [15] Singh, V. K., Singh, V., Rai, A. K., et al. Quantitative analysis of gallstones using laser – induced breakdown spectroscopy [J]. *Appl. Optic.*, 2008, 4(31): G38 – G47.
- [16] Fang – Yu Yueh, Hongbo Zheng, Jagdish P. Singh, et al. Preliminary evaluation of laser – induced breakdown spectroscopy for tissue classification [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2009, 64(10): 1059 – 1066.
- [17] Singh, V. K., Rai, V., Rai, A. K. Variational study of the constituents of cholesterol stones by laser – induced breakdown spectroscopy [J]. *Lasers Med. Sci.*, 2009, 24(1): 27 – 33.
- [18] Madamba MC, Mullett WM, Debnath S, et al. Characterization of Tablet Film Coatings Using a Laser – Induced Breakdown Spectroscopic Technique [J]. *AAPS PharmSciTech.*, 2007, 8(4): E1 – E7.
- [19] Atul Dubey, Fani Boukouvala, Golshid Keyvan, et al. Improvement of Tablet Coating Uniformity Using a Quality by Design Approach [J]. *AAPS PharmSciTech.*, 2012, 13(1): 231 – 246.
- [20] Mark D. Mowery a, Robert Sing b, John Kirsch a, et al. Rapid at – line analysis of coating thickness and uniformity on tablets using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2002, 28(5): 935 – 943.
- [21] St – Onge L., Kwong E., Sabsabi M., et al. Quantitative analysis of pharmaceutical products by laser – induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta. Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(7): 1131 – 1140.
- [22] Mowery MD, Sing R, Kirsch J, et al. Rapid at – line analysis of coating thickness and uniformity on tablets using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis*, 2002, 28(5): 935 – 943.
- [23] Ashwin Kumar Myakalwar, S. Sreedhar, Ishan Barman, et al. Laser – induced breakdown spectroscopy – based investigation and classification of pharmaceutical tablets using multivariate chemometric analysis [J]. *Talanta*, 2011, 87: 53 – 59.
- [24] 温冠宏. 基于激光诱导击穿光谱技术的中药材天麻成分定性分析 [J]. *科技探索*, 2013(5): 352.
- [25] Michela Corsi, Gabriele Cristoforetti, Montserrat Hidalgo, et al. Double pulse, calibration – free laser – induced breakdown spectroscopy: A new technique for in situ standard – less analysis of polluted soils [J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(5): 748 – 755.
- [26] S. Pandhija, N. K. Rai, A. K. Rai, S. N. Thakur. Contaminant concentration in environmental samples using LIBS and CF – LIBS [J]. *Applied Physics. Section B: Lasers and Optics*, 2010, 98(1): 231 – 241.
- [27] Yonghoon Lee, Se – Woung Oh, Song – Hee Han. Laser – Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) of Heavy Metal Ions at the Sub – Parts per Million Level in Water [J]. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66(12): 1385 – 1396.
- [28] Gondal, M. A., Hussain T. Determination of poisonous metals in wastewater collected from paint manufacturing plant using laser – induced breakdown spectroscopy [J]. *Talanta*, 2007, 71(1): 73 – 80.
- [29] G. A. Lithgow, A. L. Robinson, S. G. Buckley. Ambient measurements of metal – containing PM<sub>2.5</sub> in an urban environment using laser – induced breakdown spectroscopy [J]. *Atmospheric Environment*, 2004, 38(20): 3319 – 3328.
- [30] Kwak Ji – Hyun, Kim Gibaek, Kim Young – Joon, et al. Determination of Heavy Metal Distribution in PM<sub>10</sub> During Asian Dust and Local Pollution Events Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) [J]. *Aerosol Science and Technology*, 2012, 46(10): 1079 – 1089.
- [31] Nunez, M. H., Cavalli, P., Petrucci, G., et al. Analysis of Sulfuric Acid Aerosols by Laser – Induced Breakdown Spectroscopy and Laser – Induced Photofragmentation [J]. *Applied Spectroscopy*, 2000, 54(12): 1805 – 1816.
- [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] 刘凯, 王茜蓓, 赵华, 等. 激光诱导击穿光谱在塑料分类中的应用 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(5): 1171 – 1174.
- [34] Giakoumaki A, Melessanaki K, Anglos D. Laser – induced breakdown spectroscopy (LIBS) in archaeological science – applications and prospects [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2007, 387(3): 749 – 760.
- [35] G. Nicolas, M. P. Mateo, V. Pinon. 3D chemical maps of non – flat surfaces by laser – induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2007, 22(10): 1244 – 1249.
- [36] Fortes FJ, Cunat J, Cabalín LM, et al. In situ analytical assessment and chemical imaging of historical buildings using a man – portable laser system [J]. *Applied Spectroscopy*, 2007, 61(5): 558 – 564.
- [37] M. Darby Dyar, Jonathan M. Tucker, Seth Humphries, et al. Strategies for Mars remote Laser – Induced Breakdown Spectroscopy analysis of sulfur in geological samples [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2011, 66(1): 39 – 56.
- [38] Arp ZA, Cremers DA, Wiens RC, et al. Analysis of Water Ice and Water Ice/Soil Mixtures Using Laser – Induced Breakdown Spectroscopy: Application to Mars Polar Exploration [J]. *Applied Spectroscopy*, 2004, 58(8): 897 – 909.
- [39] J. Moros, J. Serrano, C. Sánchez, et al. New chemometrics in laser – induced breakdown spectroscopy for recognizing explosive residues [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, 27(12): 2111 – 2122.
- [40] Jennifer L. Gottfried, Frank C. De Lucia Jr, Andrzej W. Miziolek. Discrimination of explosives residues on organic and inorganic substrates using Laser – Induced Breakdown Spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2009, 24(3): 288 – 296.