

DOI: 10.19812/j.cnki.jfsq11-5956/ts.20240826004

引用格式: 张书迪, 肖晴天, 梁志森, 等. 光纤激光诱导击穿光谱技术快速检测铝质食品包装中铬含量[J]. 食品安全质量检测学报, 2025, 16(5): 10–15.

ZHANG SD, XIAO QT, LIANG ZS, *et al.* Rapid determination of chromium in aluminum food packaging by fiber laser induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Food Safety & Quality, 2025, 16(5): 10–15. (in Chinese with English abstract).

光纤激光诱导击穿光谱技术快速检测 铝质食品包装中铬含量

张书迪^{1*}, 肖晴天¹, 梁志森^{2,3}, 陈芳芳¹, 王贵弘¹, 薛骏豪¹

[1. 厦门医学院天然化妆品福建省高校工程研究中心, 厦门 361023; 2. 广州检验检测认证集团有限公司, 广州 511447; 3. 国家加工食品检验检测中心(广东), 广州 511447]

摘要: 目的 建立基于光纤激光诱导击穿光谱技术快速检测铝质食品包装中铬含量的检测方法。**方法** 使用标准物质分别评估经激光脉宽、能量和扣基线优化后的激光诱导击穿光谱法及火焰原子吸收光谱法的灵敏度和检出限, 并将两种技术应用于市售铝制食品包装样品的检测中, 将相应结果进行对比。**结果** 激光诱导击穿光谱法耗时 2 min, 检出限 5.7 μg/g, 可口可乐、铝箔纸和铝盒中铬含量的检出结果为 45、22、21 μg/g; 原子吸收分光光度法耗时 4 h, 检出限 7.2 μg/g, 3 种样品的检测结果分别为 136、16、14 μg/g。**结论** 本方法在分析速度、检出限、成本上均优于传统火焰原子吸收光谱法, 且实际样本检测结果与火焰原子吸收光谱法接近, 证明了本方法的可靠性, 有望应用于短时间内大量样品的检测任务。

关键词: 光纤激光器; 激光诱导击穿光谱法; 铝制食品包装; 快速检测; 铬

Rapid determination of chromium in aluminum food packaging by fiber laser induced breakdown spectroscopy

ZHANG Shu-Di^{1*}, XIAO Qing-Tian¹, LIANG Zhi-Sen^{2,3}, CHEN Fang-Fang¹,
WANG Gui-Hong¹, XUE Jun-Hao¹

[1. Engineering Research Center of Natural Cosmeceuticals College of Fujian Province, Xiamen Medical College, Xiamen 361023, China; 2. Guangzhou Inspection and Testing Certification Group Company Limited, Guangzhou 511447, China; 3. National Quality Inspection and Testing Center for Processed Foods (Guangdong), Guangzhou 511447, China]

ABSTRACT: Objective To establish a method for rapid determination of chromium content in aluminum food packaging based on fiber laser induced breakdown spectroscopy. **Methods** The sensitivity and limit of detection of laser induced breakdown spectroscopy and flame atomic absorption spectrometry optimized by laser pulse width, energy and baseline were evaluated with reference materials, and the 2 kinds of techniques were applied to the detection of aluminum food packaging samples, and the corresponding results were compared. **Results** For fiber

收稿日期: 2024-08-26

基金项目: 福建省自然科学基金项目(2022J0123); 厦门市自然科学基金项目(3502Z20227312); 厦门医学院青年引进人才培育项目(K2023-15); 厦门医学院一流本科课程项目(XBJK2021023)

第一作者/*通信作者: 张书迪(1991—), 男, 博士, 副教授, 主要研究方向为光谱分析仪器及方法的开发。E-mail: zsd@xmmc.edu.cn

laser induced breakdown spectroscopy, the time consumption was 2 min, the limit of detection was 5.2 $\mu\text{g/g}$, and the detected Cr content of coca cola packaging, aluminum foil paper and aluminum box were 45, 22, 21 $\mu\text{g/g}$, respectively. For flame atomic absorption spectrometry, the time consumption was 4 h, limit of detection was 7.2 $\mu\text{g/g}$, and the detected Cr content of these 3 samples were 136, 16, 14 $\mu\text{g/g}$, respectively. **Conclusion** This method is superior to the conventional flame atomic absorption spectrometry method in terms of analyzing speed, limit of detection and cost, and its detection results of commercial samples are similar to those of flame atomic absorption spectrometry, which proves the reliability of this method and its potential applicability in analysis tasks of limited time and large sample quantity.

KEY WORDS: fiber laser; laser induced breakdown spectroscopy; aluminum food package; rapid detection; chromium

0 引言

铝制食品包装具有耐压、耐高温、耐湿度变化、质轻、光泽度高、延展性好、装饰性好、可回收性等优良特性而受到广大消费者的欢迎^[1]。但若长期食用铝制包装食品,会导致铬等重金属在体内聚集而造成慢性中毒。GB 2762—2022《食品安全国家标准 食品中污染物限量》中规定大部分食品中铬的含量不得超过 1.0 mg/kg, GB/T 3190—2020《变形铝及铝合金化学成分》中规定食品行业用铝及铝合金材料中的铅、汞、镉、铬总含量不得超过 0.01%。因此,有必要开发铝制食品包装中铬含量的检测方法。

目前常用的检测方法是用强酸消解铝质金属样品,并用原子吸收分光光度法(atomic absorption spectrometry, AAS)、电感耦合等离子体-发射光谱法(inductively coupled plasma-optical emission spectrometry, ICP-OES)或电感耦合等离子体-质谱法(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS)进行检测^[2]。这些方法虽然具有稳定性好、适用范围广等优点,但其需要消耗大量强酸,且与金属反应剧烈,具有一定的危险性和污染性,而且实验步骤烦琐且耗时,需要耗费较多人力,实验通量较低,很难及时完成需要检测大量样本的任务。另外, AAS、ICP-OES 和 ICP-MS 等仪器较为昂贵,使得样品检测成本较高。因此开发快速、环保、经济的检测方法尤为重要。

激光诱导击穿光谱法(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)具有仪器结构简单、无需样品前处理、分析速度快、可原位分析等优点而被运用在材料科学^[3-4]、法证鉴定^[5-6]、地质学^[7-8]、农业^[9]、考古学^[10]、生命科学^[11]等广大领域中。特别值得注意的是,近 10 年来光纤激光器得到了长足的发展,其具有价格低、光束质量高、可靠性高、操作及维护简单等优点,受到了越来越多分析化学家的关注。经过研究者们验证,使用了光纤激光器的激光诱导击穿光谱法(fiber laser-laser induced breakdown spectrometry, FL-LIBS)在信噪比、校准曲线线性度和检出限(limit of

detection, LOD)等分析效能参数上与普遍使用的灯泵浦固体激光器类似^[12-15],甚至能够获得更为简单谱图^[16]。有学者研究了进一步提高其检测灵敏度、LOD 和分析准确度的方法,如开发双激光架构^[17-20]、额外引入电火花激发源^[21-25]、开发扣背景算法等^[26-28]。但目前较少基于 FL-LIBS 开发食品包装中重金属的快速检测方法的报道。本研究拟基于本实验室前期创制的 FL-LIBS 分析平台,开发铝制食品包装中铬的检测方法,将结果与其他 LIBS 研究相对比,并将本方法应用于实际铝制食品包装的检测中,并将结果与火焰 AAS 检测结果进行对比验证,为铝制食品包装分析提供准确、快速、绿色、经济的检测方案。

1 材料与amp;方法

1.1 材料与试剂

可口可乐饮料金属罐、食品包装用铝箔(本地沃尔玛超市);圆形铝盒(衡水悦莱商贸有限公司);铝合金国家标准品 ZBY523a(铬含量 0.257%)、ZBY524a(铬含量 0.0200%)、ZBY528(铬含量 0.0007%)、ZBY531(铬含量 0.0150%)、ZBY533(铬含量 0.0025%)、ZBY538(铬含量 0.0022%)、ZBY540(铬含量 0.0012%)(济南众标科技有限公司);高纯铝颗粒[含量 99.99%,广州金属冶金(集团)有限公司];氯化锶(分析纯,天津市华盛化学试剂有限公司);浓盐酸(分析纯,国药集团化学试剂有限公司);过氧化氢溶液(纯度 30%,德国 Merck 公司);铬标准溶液(质量浓度 1000 $\mu\text{g/mL}$,钢研纳克检测技术股份有限公司)。

1.2 仪器与设备

YDFLP-E-30-M7 光纤激光器(1064 nm,深圳市杰普特光电股份有限公司);Y100WA 100*100 电动二维移动平台(北京江云光电科技有限公司);HS2048 高分辨光纤光谱仪(上海如海光电科技有限公司);AA-6880 原子吸收分光光度计[岛津国际贸易(上海)有限公司];BSA124S 万分之一电子天平(德国赛多利斯公司)。

1.3 实验方法

1.3.1 FL-LIBS 仪器的架构及实验方法

(1) 仪器架构

FL-LIBS 分析平台架构如图 1 所示。激光脉冲经由反射镜反射后,再经过聚焦透镜聚焦至样品表面产生等离子体,其发射的光由一个芯径为 600 μm 的光纤线进行收集并传输至微型光纤光谱仪中(采集范围: 396.5~484.7 nm,仪器半峰宽: 0.11 nm)。光纤激光器、微型光谱仪和二维移动平台的协同控制由自制电子控制卡进行控制。

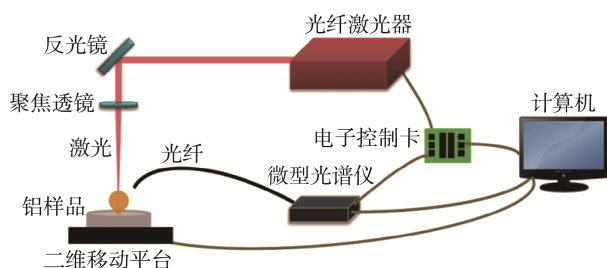


图 1 光纤激光诱导击穿光谱分析平台架构图

Fig.1 Schematic diagram of fiber laser induced breakdown spectroscopy analytical platform

(2) FL-LIBS 实验方法

将样品放在二维移动平台上,并调节聚焦透镜位置使得激光聚焦于样品表面。激光波长 1064 nm,发射频率为 2 Hz。设置二维移动平台以 0.2 mm/s 的速度进行连续移动,光谱仪的积分时间为 3 s,每张光谱图是 6 次激光单脉冲作用的累加结果,每个铝标准品及样品重复采集 30 张光谱数据。

1.3.2 原子吸收分光光度法

本研究中使用的原子吸收分光光度法在姚波^[29]的实验方案上进行了少量改动,具体如下。

(1) 样品的制备

将 100 mL 分析纯浓盐酸缓慢加入 200 mL 去离子水中,配制成盐酸水溶液(1:2, V:V)。准确称取铝制食品包装 0.2 g (精确到 0.0001 g),缓慢加入共 20 mL 上述盐酸水溶液,停止剧烈反应后滴加 2 mL 过氧化氢溶液,加热使试样完全溶解,并进一步加热煮沸 10 分钟去除过量过氧化氢,冷却。将溶液移入 50 mL 容量瓶中,定量加入 5 mL 氯化铈溶液(100 g/L)后定容。

(2) 铬标准系列溶液的配制

取 6 只 10 mL 的容量瓶,分别加入 1000 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 的标准溶液 0、10、20、40、80、100 μL ,用铝基底溶液定容至 10 mL,配制成 1、2、4、8、10 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 质量浓度的标准系列溶液。

(3) 火焰原子吸收分光光度仪检测条件

使用空气-乙炔富燃火焰,空气流量 15.0 L/min,乙炔流

量 2.8 L/min,波长 357.9 nm,灯电流 10 mA,狭缝宽 0.7 nm。将配制好的铬标准系列溶液以及样品溶液按照上述仪器条件进样分析,读取各个样品的吸光度数据。

1.4 数据处理

使用自行编写的 Labview 程序(v2020,美国国家仪器有限公司)对 FL-LIBS 光谱数据进行扣基线、读取平均谱峰信号及计算标准偏差等初步处理操作,使用 Origin 2024 软件对数据进行作图处理。

2 结果与分析

2.1 AAS 方法评估

本研究采用常用的“3 σ ”方法计算 LOD,其表达式如公式(1):

$$\text{LOD}=3\sigma/S \quad (1)$$

式中: σ 为噪音的标准偏差,在本研究中取用 Cr I 425.47 nm 谱线附近的无分析信号的波长处的噪音信号进行计算; S 为校准曲线的斜率。

以铬的质量浓度为横坐标(X , $\mu\text{g}/\text{mL}$),吸光度为纵坐标(Y),线性方程为 $Y=0.04636X+0.0064$,斜率 S 为 0.04636,回归系数为 0.9993。经过 15 次空白试样(铝基底液)的测试得到空白的标准偏差值 σ 为 0.00045,计算 AAS 方法的铬的 LOD 为 0.029 $\mu\text{g}/\text{mL}$ 。再根据实验步骤,0.2 g 铝样品溶解并定容至 50 mL 溶液中,故可换算得样品中铬的 LOD 为 7.2 $\mu\text{g}/\text{g}$ 。

2.2 FL-LIBS 方法优化与评估

LIBS 谱图会产生很高的连续辐射基线信号,如图 2 中实线所示。过高的基线信号会对研究结果产生不利影响,因此必须对实验结果进行扣基线优化处理。本研究采用 YAROSHCHYK 等^[30]针对 LIBS 谱图开发的移动窗口最小值扣背景算法,该算法因原理简单,计算速度快,处理效果好而被大量运用。其计算原理可用如公式(2)进行表示:

$$B(i)=\sum_{j=i-w/2+1}^{j=i+w/2} \text{Min}(j) \times \text{rec}(i-j) \quad (2)$$

式中: $B(i)$ 为最终拟合的背景曲线, i 为谱图数据像素点序号, j 为位于点 i 窗口处的数据像素点序号, w 为移动窗口的长度(像素点个数), $\text{Min}(j)$ 为在该窗口内的数据最小值, $\text{rect}(i-j)$ 为方脉冲函数,在窗口内的函数值为 $1/w$,而在窗口外的函数值为 0。拟合结果如图 2 中虚线所示,背景线很好地贴合了原始谱图的整体底部。扣除基线后的谱图如图 3 所示,可以看出,扣除背景后谱图基线整体十分平缓且接近于 0,说明扣背景效果良好。在该谱图中,可以清晰找到铬原子的 3 条高强度特征谱线 425.47、427.58 和 429.01 nm。为了获得更好的检测灵敏度,本研究选用 425.47 nm 谱线的峰高作为分析数据来源。

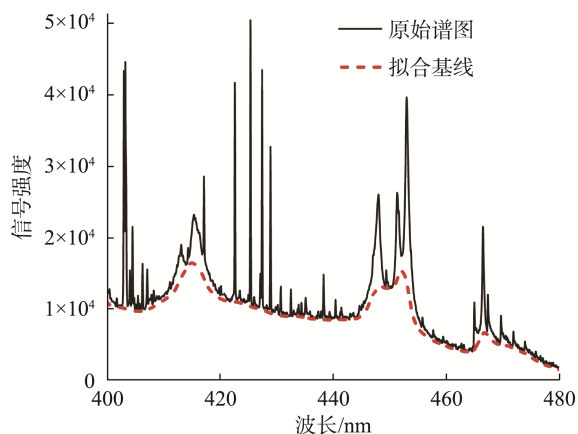


图 2 ZBY523a 铝标准的原始谱图及拟合基线
Fig.2 Original spectrum and fitted baseline of the aluminum standard of ZBY523a

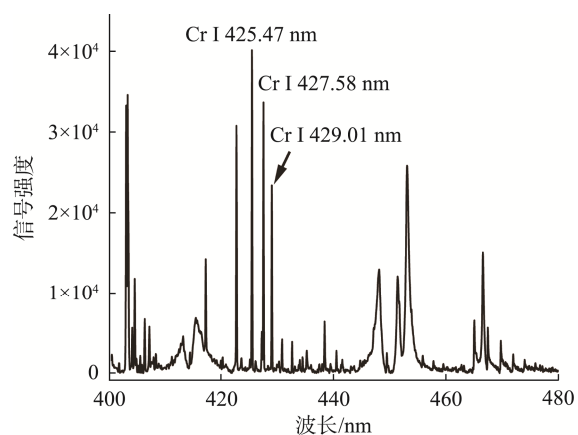


图 3 ZBY523a 铝标准的扣背景谱图
Fig.3 Baseline-deducted spectrum of the aluminum standard of ZBY523a

本研究中所用激光器可以对脉宽和能量进行调节, 依据激光器技术说明书设置以上两个参数, 其相对制约关系如表 1 所示。在每个脉宽下分别设置其最高能量的 30%、45%、60%、80%、100%进行参数优化探索, 结果如图 4 所示。从图 4 中可以看出, 在每个脉宽下信号随能量的增大而线性上升, 而取得最大信号的脉宽为 200 ns, 故本研究使用 200 ns、0.792 mJ 作为后续实验条件。

表 1 光纤激光器可调脉宽与能量之间的关系
Table 1 Relationship between adjustable pulse width and energy of fiber laser

脉宽/ns	最大能量/mJ	脉宽/ns	最大能量/mJ
2	0.023	100	0.375
13	0.120	150	0.667
30	0.222	200	0.792
45	0.273	250	0.792
60	0.300	350	0.792
80	0.333	500	0.792

从图 5 中可以看出, 虽然原始校准曲线的斜率较高, 但其回归系数仅有 0.4945, 因此无法给出可靠的分析结果; 经过扣基线优化处理后, 斜率 S 为 131599, 回归系数大幅提升至 0.9435, 符合检测要求。另外还可以看出, 扣基线后信号的波动明显变小, 充分说明了扣基线优化的重要性。

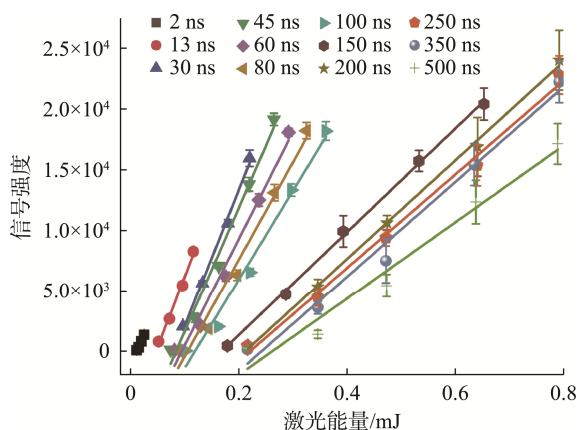


图 4 激光脉宽、能量对 LIBS 信号强度的影响
Fig.4 Influences of laser pulse width and energy on LIBS normalized signal intensity

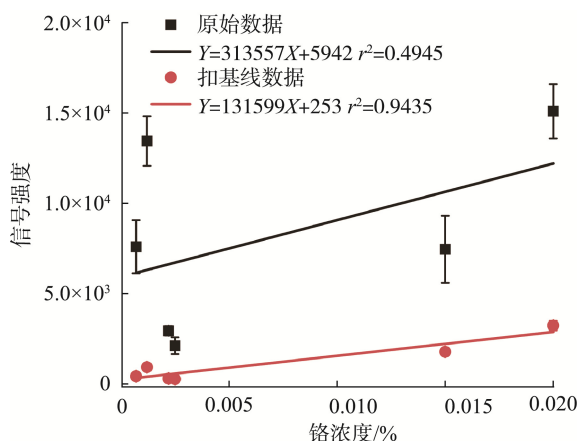


图 5 铝标准品中铬的 LIBS 校准曲线
Fig.5 LIBS calibration curves of chromium in aluminum standards

经过计算, LIBS 检测中的 σ 数值为 25, 将其代入公式 (1) 计算, 可得本方法的 LOD 为 5.7 $\mu\text{g/g}$, 优于本研究中 AAS 检测方法的 7.2 $\mu\text{g/g}$ 。经检索, 同样使用 LIBS 方法检测铝合金中的铬的研究中的 LOD 结果均在 10 $\mu\text{g/g}$ 以上, 如 GRAVEL 等^[12]的 10.8 $\mu\text{g/g}$ 、HE 等^[24]的 62.7 $\mu\text{g/g}$ 、SABSABI 等^[31]的 10.0 $\mu\text{g/g}$ 。可以看出, 本研究的 LOD 结果显著优于同类研究, 其中有些研究使用了高能激光(60 mJ)^[31]。考虑到本研究中使用的激光能量较低(0.792 mJ), 该结果体现了本研究开发的 FL-LIBS 方法的优越性。

2.3 市售铝制食品包装样品检测结果对比

图 6 为可口可乐的 LIBS 谱图, 可以看到较为明显的

Cr I 425.47 nm 信号。将 3 种样品进行分析, 结果如表 2 所示。总体而言, 两种技术的结果相当一致, 其中, 铝箔纸和铝盒的 LIBS/AAS 结果十分接近, 而可口可乐的 AAS 结果明显偏高。可能原因为 AAS 样品前处理过程中将包装外表面涂层以及包装内的塑料性物质中的铬也消解进溶液中, 而 LIBS 只对内表面采样, 导致了 AAS 结果比 LIBS 高。由于直接与可乐接触的为包装内表面, 故对内表面进行采样更具实际意义。另外, LIBS 分析中每个样本仅需耗时 2 min, 而 AAS 检测全流程耗时 4 h, 说明了本研究中 LIBS 技术的优越性。

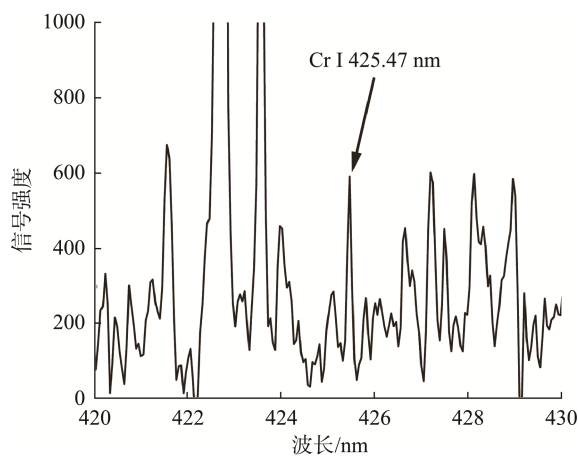


图 6 可口可乐铝制包装的 LIBS 谱图

Fig.6 LIBS spectrum of Coca Cola aluminum packaging

表 2 LIBS 与 AAS 的铬含量检测结果对比($\mu\text{g/g}$)

Table 2 Comparison of analytical results of chromium content from LIBS and AAS ($\mu\text{g/g}$)

检测方法	可口可乐	铝箔纸	铝盒
LIBS	45 \pm 11	22 \pm 6	21 \pm 7
AAS	136 \pm 6	16 \pm 5	14 \pm 4

3 结 论

本研究基于光纤激光诱导击穿光谱分析技术, 优化开发了一套铝制食品包装中铬的快速检测方法。该方法无需样品制备, 分析速度快, 成本低廉, 其 LOD 优于普遍使用的原子吸收分光光度法以及其他文献中报道的同类 LIBS 方法。使用两种方法对 3 种市售铝制包装材料进行检测, 总体结果吻合, 证明了本方法的可靠性。基于以上优点, 该方法有望应用于短时间内大量铝制包装样品的检测任务中。未来将进一步开发更多元素及更多样本材料的检测方案。

参考文献

[1] 罗紫欣, 林薇, 王旭红, 等. 食品包装材料及其发展[J]. 广东印刷,

2024, 3: 38–40.

LUO ZX, LIN W, WANG XH, *et al.* Food packaging material and its development [J]. *Guangdong Print*, 2024, 3: 38–40.

[2] 刘瑞佳, 武帅, 张震, 等. 食品用金属包装中有害物质检测技术研究进展[J]. *绿色包装*, 2022, 3: 15–20.

LIU RJ, WU S, ZHANG Z, *et al.* Safety testing of food packaging material [J]. *Green Packaging*, 2022, 3: 15–20.

[3] GARDETTE V, MOTTO-ROS V, ALVAREZ-LLAMAS C, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy imaging for material and biomedical applications: Recent advances and future perspectives [J]. *Analytical Chemistry*, 2023, 95(1): 49–69.

[4] XU F, MA S, ZHAO C, *et al.* Application of molecular emissions in laser-induced breakdown spectroscopy: A review [J]. *Frontiers in Physics*, 2022, 10: 821528.

[5] DING J, ZHANG T, LI H. Recent advances in laser-induced breakdown spectroscopy for explosive analysis [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2023, 166: 117197.

[6] BRUNNBAUER L, GAJARSKA Z, LOHNINGER H, *et al.* A critical review of recent trends in sample classification using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *TrAC Trends in Analytical Chemistry*, 2023, 159: 116859.

[7] AL-NAJJAR OA, WUDIL YS, AHMAD UF, *et al.* Applications of laser induced breakdown spectroscopy in geotechnical engineering: A critical review of recent developments, perspectives and challenges [J]. *Applied Spectroscopy Reviews*, 2023, 58(10): 687–723.

[8] HERMANN J, GERHARD C, BURGER M, *et al.* Progress in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2023, 200: 106595.

[9] YANG Z, REN J, DU M, *et al.* Enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for heavy metal detection in agriculture: A review [J]. *Sensors*, 2022, 22(15): 5679.

[10] DETALLE V, BAI X. The assets of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for the future of heritage science [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2022, 191: 106407.

[11] KHAN MN, WANG Q, IDREES BS, *et al.* A review on laser-induced breakdown spectroscopy in different cancers diagnosis and classification [J]. *Frontiers in Physics*, 2022, 10: 821057.

[12] GRAVEL JFY, DOUCET FR, BOUCHARD P, *et al.* Evaluation of a compact high power pulsed fiber laser source for laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(7): 1354–1361.

[13] XU Z, XU B, PENG X, *et al.* Laser-ablation dependence of fiber-laser-based laser-induced breakdown spectroscopy for determining Cu, Mg, and Mn elements in aluminum alloys [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(11): 2501–2508.

[14] HUANG H, YANG LM, LIU J. Qualitative assessment of laser-induced breakdown spectra generated with a femtosecond fiber laser [J]. *Applied Optics*, 2012, 51(36): 8669–8676.

[15] ZENG Q, GUO L, LI X, *et al.* Quantitative analyses of Mn, V, and Si elements in steels using a portable laser-induced breakdown spectroscopy system based on a fiber laser [J]. *Journal of Analytical Atomic*

- Spectrometry, 2016, 31(3): 767–772.
- [16] BAUDELET M, WILLIS CCC, SHAH L, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy of copper with a 2 μm thulium fiber laser [J]. *Optics Express*, 2010, 18(8): 7905–7910.
- [17] XIONG Z, HAO Z, LI X, *et al.* Investigation on the reduction of self-absorption effects in quantitative analysis using fiber laser ablation laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(8): 1606–1610.
- [18] GUO LB, CHENG X, TANG Y, *et al.* Improvement of spectral intensity and resolution with fiber laser for on-stream slurry analysis in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 152: 38–43.
- [19] VEIKO VP, LEDNEV VN, PERSHIN SM, *et al.* Double nanosecond pulses generation in ytterbium fiber laser [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2016, 87(6): 063114.
- [20] ELNASHARTY IY, DOUCET FR, GRAVEL JFY, *et al.* Double-pulse LIBS combining short and long nanosecond pulses in the microjoule range [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(9): 1660–1666.
- [21] WANG Y, CHEN Y, LI R, *et al.* Quantitative elemental analysis of aluminum alloys with one-point calibration high repetition rate laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2021, 36(2): 314–321.
- [22] KANG J, CHEN Y, LI R. Calibration-free elemental analysis combined with high repetition rate laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 161: 105711.
- [23] JIANG Y, LI R, CHEN Y. Elemental analysis of copper alloys with laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy based on a fiber laser operated at 30 kHz pulse repetition rate [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(9): 1838–1845.
- [24] HE X, LI R, CHEN Y. Application of fiber optic high repetition rate laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy on the elemental analysis of aluminum alloys [J]. *Applied Optics*, 2019, 58(31): 8522–8528.
- [25] HE X, CHEN B, CHEN Y, *et al.* Femtosecond laser-ablation spark-induced breakdown spectroscopy and its application to the elemental analysis of aluminum alloys [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(12): 2203–2209.
- [26] XU B, LIN Z, XU Z, *et al.* Denoising preprocessing using novel wavelet threshold functions in laser-induced breakdown spectroscopy based on fiber laser [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2023, 38(5): 1032–1042.
- [27] LV C, ZHANG N, LIN Z, *et al.* Determination of copper, magnesium, and manganese in aluminum alloys using laser-induced breakdown spectroscopy based on fiber laser ablation [J]. *Journal of Laser Applications*, 2023, 35(1): 012021.
- [28] LIN Z, ZHANG N, XU Z, *et al.* Modified iterative wavelets for background removal in laser-induced breakdown spectroscopy based on fiber laser ablation [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2022, 37(10): 2082–2088.
- [29] 姚波. 火焰原子吸收光谱法测定铝合金中铬[J]. *理化检验(化学分册)*, 2007, 8: 673–674.
- YAO B. FAAS determination of chromium in aluminum alloy [J]. *Physical Testing and Chemical Analysis(Part B:Chemical Analysis)*, 2007, 8: 673–674.
- [30] YAROSHCHYK P, EBERHARDT JE. Automatic correction of continuum background in laser-induced breakdown spectroscopy using a model-free algorithm [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2014, 99: 138–149.
- [31] SABSABI M, HÉON R, ST-ONGE L. Critical evaluation of gated CCD detectors for laser-induced breakdown spectroscopy analysis [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(7): 1211–1216.

(责任编辑: 韩晓红 蔡世佳)