

在线分析技术在中国的发展

袁司夷^{1,2} 朱琳^{1,2} 韩聪美^{1,2} 李华昌^{1,2}

(1 北矿检测技术有限公司, 北京 102628;

2 金属矿产资源评价与分析检测北京市重点实验室, 北京 102628)

摘要 在线分析技术由于其具有实时、准确、高效的特点,近年来得到快速发展,已被广泛应用于环境、矿业、冶金、生物医药和食品等领域。重点介绍了国内 X 射线荧光光谱、激光诱导击穿光谱、瞬发 γ 中子活化、双能量 γ 射线透射、原子荧光光谱、近红外光谱和质谱法等在线分析技术近十年来的发展和应用情况,并对在线分析技术未来发展趋势进行了展望。

关键词 在线分析;在线检测;在线监测

中图分类号:O657

文献标志码:A

文章编号:2095-1035(2020)02-0020-08

Development of Online Analytical Technology in China

YUAN Siyi^{1,2}, ZHU Lin^{1,2}, HAN Congmei^{1,2}, LI Huachang^{1,2}

(1. BGRIMM MTC Technology Co., Ltd., Beijing 102628, China;

2. Beijing Key Lab of Mineral Resource Evaluation & Analysis, Beijing 102628, China)

Abstract Because of its real-time, accurate and efficient characteristics, online analytical technology has developed rapidly in recent years and has been widely used in the fields of environment, mining, metallurgy, bio-medicine and food. In this paper, the development and application of online analytical technology such as XRF, LIBS, PGNA, AFS, NIS, MS in China are reviewed, together with future development trends.

Keywords online analysis; online detection; online monitoring

前言

随着科技的发展,传统的以先采样后实验室分析为主的检测方式已经不再符合当前检测分析数据实时、高效和准确的要求。综合性的在线分析系统能对样品进行实时在线分析从而实现有效监测预警,对工业现场和环境保护等方面都意义重大,将成为未来发展的新方向。因此本文将对中国近十年来

在线分析技术与仪器发展、应用情况进行介绍。

1 在线分析技术学术发展趋势

图 1 为国内近十年在线分析技术代表性学术发展趋势,我们可以看出近十年来在线分析技术文章发表数量总体呈上升趋势。此外,在线分析技术文章领域主要为环境、矿业、冶金、生物医药、食品等领域。

收稿日期:2019-10-20 修回日期:2020-01-20

基金项目:国家重大科学仪器设备开发重点专项((2016YFF0102500)

作者简介:袁司夷,女,助理工程师,主要从事有色金属矿产资源中无机元素的分析检测研究。E-mail:yuansiyi94@163.com

本文引用格式:袁司夷,朱琳,韩聪美,等. 在线分析技术在中国的发展[J]. 中国无机分析化学, 2020, 10(2): 20-27.

YUAN Siyi, ZHU Lin, HAN Congmei, et al. Development of Online Analytical Technology in China[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2020, 10(2): 20-27.

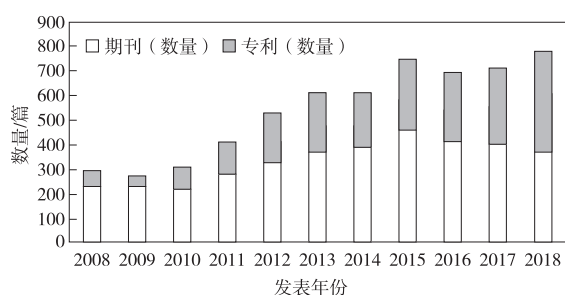


图1 近十年在线分析技术代表性学术发展趋势

Figure 1 Online analysis-academic publication and patent trends.

2 在线分析技术分类

在线分析技术具有实时、准确、高效等优点,随着工业自动化和信息化的发展,在线分析技术在矿业、冶金、环境、石油化工、材料、生物医药、食品等各个领域得到广泛应用,目前主要的在线分析技术包括X射线荧光光谱、激光诱导击穿光谱、瞬发 γ 中子活化、双能量 γ 射线透射、原子荧光光谱、近红外光谱和质谱法等分析技术。

2.1 X射线荧光光谱分析技术

X射线荧光光谱法(XRF)是利用初级X射线光子或其它微观粒子激发待测物质中的原子,使之产生次级的特征X射线(荧光)从而对物质进行定性和定量分析的一种方法。XRF主要用于样品中的元素(从钠到铀)分析。XRF光谱技术具有多元素同时测定、准确度高、重现性好、无损检测、操作简便快速等优点,目前已被应用于矿业、冶金、环境、石油化工等领域^[1]。

王化明等^[2]应用XRF光谱技术对不锈钢中Si、Mn、P、S、Ni、Cr、Cu、Mo、V、Ti、Nb、Co、W等多元素进行测定。将多元不锈钢相似基体拟合在同一套工作曲线中,采用基本参数法,结合经验系数法(PH模式)校正光谱干扰和基体效应,此方法分析及时且具有良好的稳定性。马林泽^[3]应用XRF光谱技术对生铁块中Si、Mn、P、S、As、Ti等元素进行了分析。分析结果满足要求,方法快速简便,适用于炼钢生产中的在线分析和质量控制环节。

中国钢研纳克公司成功开发出“高灵敏X射线荧光光谱分析技术”,利用该技术研制出世界上第一台稀土产品快速鉴别仪。并在此基础上进一步开发出萃取分离工艺中稀土元素配分在线检测仪和大米等食品重金属快速在线检测仪,实现了仪器制造和分析方法的结合^[4]。该公司研制的在线检测仪器已

广泛应用于稀土矿、冶炼分离、产成品等过程的快速定性和在线定量分析,实现了稀土元素从矿到成品全过程检测技术的突破。梁元等^[5]应用XOR-50稀土配分在线分析仪,建立了一种稀土矿冶炼分离过程中Ho、Er、Tm、Y等元素配分含量在线测定的方法。在串联萃取槽水相分隔室内放置采样管,样品通过蠕动泵输送至分析区域,通过XRF光谱法进行分析检测和实时数据记录。实验实现了Ho、Er、Tm、Yb配分的在线、快速、同时测定,解决了以前工艺中控样难以实时监测的问题。陈吉文等^[6]基于能量色散XRF光谱技术,建立了一种在线测定稀土分离过程中La、Ce、Pr、Nd配分含量的方法。通过对北方稀土典型元素La、Ce、Pr、Nd的能量色散XRF光谱特征分析,利用多元逐步回归法从混合料液中剥离出单一元素信号。依据相对理论偏差优化滤光片、管压、管流等条件,奠定了稀土配分含量在线分析的基础。开发了XOR-50稀土配分仪在线分析方法,能够快速实时地提供稀土分离萃取工艺过程数据,为工艺调整提供了实时、精准、可靠的数据支撑。

针对重金属污染现场快速检测的发展需求,梁敬等^[7]成功开发了便携式原子荧光光谱仪,可直接用于As、Hg、Pb、Cd等重金属的现场快速检测。徐文松等^[8]建立了用便携式XRF光谱对车用三元催化剂中贵金属Rh、Pd、Pt含量进行在线定量分析的方法,结果与ICP-AES基本保持一致,相对误差在要求范围内,方法的准确度能够满足回收要求。王小欢^[9]建立了用PXRF光谱技术对镀锌板铝盐钝化膜涂镀量进行实时、在线定量分析的方法,方法的准确度能够满足现场质量控制要求,实现了样品的实时、在线分析,提高了测试效率。

北京矿冶科技集团有限公司研制出高性能大型在线矿浆品位分析系统——BOXA型载流X荧光品位分析系统,为选矿工艺提供实时、准确的分析结果,对现场生产指导、产品质量控制起到了关键作用,分析仪系统整体结构见图2。

BOXA型载流X荧光品位分析控制系统由探头控制、矿浆多路分配器控制和一次取样器控制三部分组成,支持同时配置4个多路器以及24个取样器(图3)。BOXA型载流X荧光品位分析系统的每个元素通道采用波长色散和能量色散X荧光分析方法相结合的技术,该仪器可以实时、准确、快速地对多个流道进行矿浆品位的监测^[10-11]。

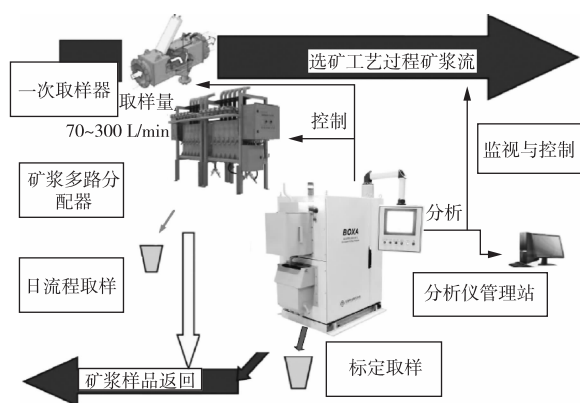
图2 BOXA型分析仪系统整体结构示意图^[10]

Figure 2 The overall structure of the BOXA analyzer system.

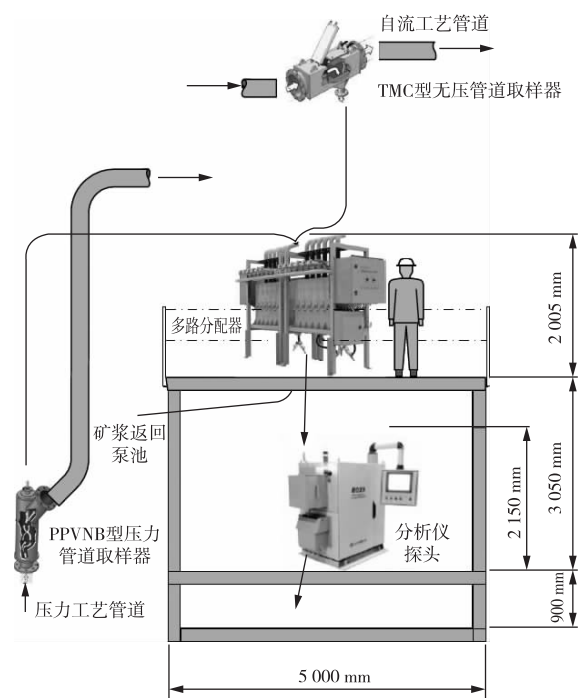
图3 BOXA型载流X荧光品位分析仪系统布置图^[11]

Figure 3 Installation structure of BOXA current-carrying X-ray fluorescence grade analyzer system.

2.2 激光诱导击穿光谱技术

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)是一种新兴的基于等离子体原子发射光谱的物质成分分析技术,具有快速简便、无需制样、多元素同步实时在线分析、远程检测等优点^[12],目前已经出现多种不断成熟的LIBS技术,在地质、冶金、矿业、环境和生物医药等领域得到广泛应用。但LIBS技术由于基体效应、自吸收效应和环境等因素的影响,其稳定性、重复性以及精度都还有待提高,需要研究更可靠、有效的数据处理方法^[13]。

LIBS技术在工业在线分析具有独特优势。目前,在工业现场主要实现了中频炉中Si、Cr、Ni、Mn中的3~4种元素的LIBS在线分析;在实验室主要实现了AOD炉中Si的LIBS连续在线分析。LIBS熔态金属成分在线分析的发展趋势包括现有在线分析技术的现场推广应用和多元素在线分析新技术的研究^[14]。马翠红等^[15]利用LabVIEW软件构建了测试靶点自动定位系统,对炼钢过程中钢水成分进行了实时在线检测。

在煤质分析方面,赵彦等^[16]将LIBS应用于煤质中灰分含量的定量分析,对煤质中灰分整体含量的预测结果平均相对偏差(REP)约为8.43%,证明LIBS技术能够在线检测煤质灰分含量。邢涛^[17]研发了一种煤质在线智能检测系统,适用于当前我国燃煤电厂,对锅炉燃烧调整和优化具有指导作用。LIBS技术作为一种新兴的煤质成分在线分析的无源检测技术,潜力巨大。

在环境领域,LIBS主要用于土壤成分的在线分析和环境中重金属元素的检测。张俊宁等^[18]将激光诱导击穿光谱原理用于土壤养分在线检测,开展土壤钾素养分定量分析方法研究,证明了LIBS技术定量分析土壤钾元素的可行性,准确度满足要求。胡志裕等^[19]研制了基于LIBS技术的手持式激光矿物勘探设备,可对土壤中的重金属污染物进行现场快速定性分析。吴金泉等^[20]利用自行搭建的一套激光击穿光谱实验装置,开展了对烟气、污水、土壤中重金属的LIBS探测研究,实验结果表明,LIBS技术为解决环境中重金属污染物的实时在线检测提供了技术支持,为将该技术利用到环境保护领域奠定了基础。生鹏鹏等^[21]结合喷流和雾化两种方法,提出了微孔喷射辅助LIBS的新技术,实现了水中金属元素的连续在线分析。贾尧等^[22]采用石墨基底蒸干的富集方式,通过研究样液富集模式、样液定量添加方式、样液蒸干富集方式等,实现了水体中重金属元素的快速自动检测,提高了检测效率和检测能力,该方法为水体重金属的在线分析提供了一种有效手段。

北矿检测技术有限公司利用自主研发的LIBS仪器实现了磷矿石浮选工艺过程中P、Mg、Fe、Al、Si、Ca、K、Na的实时在线分析。图4为LIBS分析仪及取样器与多路器。

2.3 瞬发 γ 中子活化分析技术

中子活化分析技术是一种先进的核分析方法,它能准确定量分析H、B、C、Na、Mg、Al、Si、P、S、

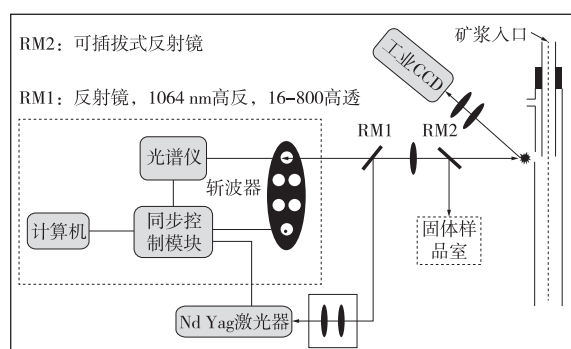


图4 LIBS分析仪及取样器与多路器

Figure 4 LIBS analyzer, sampler and multiplexer.

Cl、K、Ca、Mn、Fe、C 等元素,主要用于测定复杂样品中的主要成分和次要成分。瞬发 γ 中子活化分析(PGNAA)技术是利用中子束流轰击靶元素原子核产生的复合核所释放出来的瞬发伽马射线对物质进行定性定量分析的无损检测技术,具有快速、无接触、无损、多元素测定、灵敏度高等优点,目前在工业过程控制中已成为矿物成分的主要分析手段之一,已成功应用于煤炭、水泥行业,实现了对原料的在线检测和自动控制。

宋青峰等^[23]利用瞬发 γ 中子活化分析技术对矿石中的铜和镍两种元素含量进行测定,测定结果表明,仪器对于 Cu 和 Ni 的检测精度、检测稳定性和重复性等关键指标,均能够满足工业现场对矿石进行在线检测的要求。之后又对铝土矿石中的 CaO、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、TiO₂ 进行了检测,检测精度能够满足工业现场要求^[24]。丹东东方测控技术股份有限公司自主研发了中子活化水泥元素在线分析仪^[25](图5),采用 PGNA 技术对物料进行无接触在线检测,通过实时检测相关参数信息从而有效控制生产过程,降低生产成本^[26]。赵龙^[27]采用 PGNA 技术直接对烧结矿中 TFe、CaO、SiO₂、碱度等指标进行实时标定检测,避免了常规检测分析方法存在的取样误差。

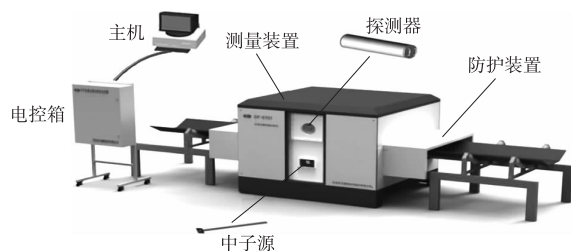


图5 DF-5701-III 中子活化在线分析仪组成示意图

Figure 5 Schematic diagram of the DF-5701-III neutron activation online analyzer.

2.4 双能量 γ 射线透射分析技术

双能量 γ 射线透射分析技术是目前针对煤质灰分检测最适合的方法,中国采用在线灰分仪主要是采用此种技术。在线灰分仪主要利用双能量 γ 射线的透射变化,转化成电信号来测得灰分值与煤层质量厚度。目前国内市面有多款获得国家专利,我国自主研发灰分仪,例如北京富瑞恒创科技有限公司的 SN/DFMC 型号在线灰分仪(图6),用于对煤炭中的灰分含量进行在线检测和控制。可对皮带输送机上的全部煤炭灰分进行在线分析,促进了煤质的快速分析。可应用于煤矿、焦化厂、煤码头等。

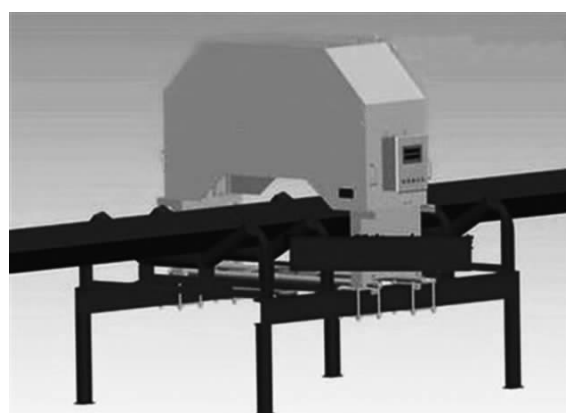


图6 SN/DFMC 型号在线灰分仪

Figure 6 SN/DFMC model online coal ash analyzer.

2.5 原子荧光光谱分析技术

原子荧光光谱(AFS)法是根据测量待测元素的原子蒸气在一定波长的辐射能激发下发射的荧光强度进行定量分析的方法,常用来测定微量砷、锑、铋、汞、硒、碲、锗等元素,在环境中重金属元素的在线监测方面得到较好应用。

王建伟等^[28]研究设计了基于 AFS 技术的水环境重金属在线监测仪器,并在此基础上建立了相应的铅、镉、砷、汞四种重金属元素的分析方法,经过不断优化仪器结构、样品处理方式、信号采集处理系统等,实现了水中重金属元素高灵敏度的在线分析,取得的效果较为满意,为重金属的在线分析提供了一种更为可靠和实用的手段。

2.6 近红外光谱分析技术

近红外光谱(NIRS)的波长范围在 780~2 526 nm,主要记录的是 C—H、N—H、O—H 和 S—H 等基团振动的倍频和合频吸收信息,信号强度较强,干扰也较少,不同的基团都有特征吸收峰,通过扫描样品的近红外光谱,可以得到样品分子中基团的特征信息,具有操作简单快速、高效准确、无损样品、成本低

和环境友好等优点,因此该技术受到越来越多人的青睐。目前,近红外光谱技术已经广泛应用于石油化工、制药、食品等行业。

近红外光谱在线分析技术可以实现多个参数的同时测定,是绿色环保的高效分析技术,近年来已广泛应用于中药领域,对中药提取、浓缩、提取纯化、制剂成型等过程都采用了近红外在线分析技术。杨丽等^[29]利用近红外光谱技术,实现了淫羊藿提取液浓缩过程中在线分析。蔡佳良等^[30]建立了一种广藿香中水分含量的近红外定量模型,能够快速检测广藿香中的水分含量。黄红霞等^[31]利用近红外光透反射技术在线监控丹红注射液提取过程轨迹,实现了丹红注射液生产过程的实时分析。

2.7 质谱分析技术

质谱分析法是一种通过对被测试样离子质荷比的测定来分析其组成的分析方法。在线质谱分析技术具有分析速度极快,可多流路、多组分、并行测定,精度高、稳定性好的优点,是工业过程中在线分析的有效手段。在线质谱技术在各个领域应用都非常广泛,与色谱、光谱等联用的技术可以实现在线检测范围更广、精度更高。

蒋涛等^[32]建立了一种利用质谱分析测量水中痕量镉的新方法,以微波等离子体炬(MPT)为离子源,样品无需预处理,直接分析水样,可作为环境监测的有效在线分析技术。初晨等^[33]以微波等离子体炬(MPT)为离子源,四极杆质谱仪(QMS)为质量分析器,建立了一种直接测定水样中稀土元素的质谱分析方法,并将其应用于稀土矿样中多种稀土元素的在线分析。

挥发性有机物(VOCs)是指沸点在 50~260 °C 的有机化合物。在检测 VOCs 方面,有研究优化前处理过程和移动式质谱联用的电冷阱富集在线移动式质谱,它能快速富集检测大气和室内环境中的痕量 VOCs,可用于大气中 VOCs 的实时监测^[34]。有文献记载使用真空紫外光电离飞行时间质谱仪,实现对二噁英前体物的在线检测。使用真空紫外光(VUV)作为电离源的单光子电离技术由于其碎片峰极少、灵敏度高和具有较强的定量分析能力,近年来发展迅速,检出限达到 10^{-9} 数量级,实现痕量在线检测。以后该技术将朝着更低的检出限和更高的准确度发展^[35]。

2.8 其他技术

电化学分析法是水中重金属含量测定的重要方法,也是冶金领域中有色金属熔体中气体元素检测

的有效方法。其应用的传感器由高温固体电解质、参比电极和测量回路电极组成。传感器产生的电动势是由测量端(有色金属熔体的被测气体分压)和参比电极产生的气体分压差形成^[36]。研究者们将主客体比色和荧光识别的相关原理应用到 CN^- 的识别和检测研究中,设计合成了选择性好、灵敏度高的比色、荧光传感器分子,得到性能优良的 CN^- 化学传感器^[37]。化学传感器主要由识别部件和报告部件两部分组成:1)识别部件能选择性地与被分析物形成络合物,使传感器所处的化学环境发生变化;2)报告部件将形成络合物引起的化学环境变化转变为电流、荧光等易观测、灵敏度高的输出信号。

超临界流体萃取(SFE)是一种新型的萃取分离技术,具有高效、化学污染少等优点,作为“绿色”提取分离技术已广泛应用于食品、香料和医药等领域。比如超临界 CO_2 流体萃取中的在线检测技术,可与超临界流体色谱、气相色谱、高效液相色谱、核磁共振、近红外光谱等技术联用,应用在中草药提取分离方面、聚合物添加剂测定等方面,能快速分析检测萃取物,有效监控萃取过程,保证产品质量^[38]。

紫外荧光光谱法、紫外吸收光谱法和定位电解法是大气中 SO_2 的常用检测方法。红外光谱法在制药、食品领域有着普遍的应用。气、液相色谱法分别广泛用于大气、水中的污染物检测。多能 X 射线吸收光谱法将是未来煤质灰分检测的发展方向,微波透射法用于煤质水分的检测。激光吸收光谱法和激光荧光光谱法也已用于环境监测中。随着我国科学技术的发展,越来越多的在线分析技术将得以研发、改进及应用。

3 展望

目前各种在线分析技术已经得到一定的发展,但都依然存在着不足,与国外水平还有一定的差距。实现国内采混样在线分析一体化并且更加简单、快速、准确是未来的发展方向。与新的信息技术结合,在线分析仪器也将朝着多功能化、智能化、微型化方向发展,国产化、工业化水平将得到提高。在矿物和冶金在线分析方面,LIBS 技术展现出非常好的应用前景,BGRIMM MTC 等中国研究机构除将 LIBS 应用于浮选工艺外,还将在铜火法冶金等领域开展有益的探索。在化工及食品检测领域,在线近红外和过程质谱也将展现出较好的应用前景。

参考文献

- [1] 林素君,王永胜,贺蓉晖,等. 光谱技术在纺织品检测中

- 的应用(一)——X射线荧光光谱仪在纺织品重金属检测中的应用[J]. 中国无机分析化学, 2011, 1(2): 58-62.
- LIN Sujun, WANG Yongsheng, HE Ronghui, et al. Application of spectroscopy technology in textile detection (1)——Application of X-ray fluorescence spectrometer in textile heavy metal detection [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2011, 1(2): 58-62.
- [2] 王化明, 高新华. X-射线荧光光谱法测定不锈钢中多元素含量[J]. 冶金分析, 2008, 28(3): 56-60.
- WANG Huaming, GAO Xinhua. Determination of multi-element content in stainless steel by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2008, 28(3): 56-60.
- [3] 马林泽. X射线荧光光谱法测定生铁块中杂质元素[J]. 云南冶金, 2013, 42(2): 96-100.
- MA Linze. Determination of impurity elements in pig iron by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Yunnan Metallurgy, 2013, 42(2): 96-100.
- [4] 贾银松. 稀土在线检测技术的创新助力萃取分离智能化发展[J]. 稀土信息, 2017(1): 34-35.
- JIA Yinsong. Innovation of on-line rare earth detection technology helps intelligent development of extraction and separation[J]. Rare Earth Information, 2017(1): 34-35.
- [5] 梁元, 沈学静, 易启辉, 等. X射线荧光光谱法在线测定稀土冶炼分离过程中钪钇铽[J]. 冶金分析, 2016, 36(8): 1-6.
- LIANG Yuan, SHEN Xuejing, YI Qihui, et al. On-line determination of radon in smelting and separation of rare earth by X-ray fluorescence spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(8): 1-6.
- [6] 陈吉文, 许涛, 刘威, 等. 基于能量色散-X射线荧光光谱方法对轻稀土料液配分含量的在线测定[J]. 光谱学与光谱分析, 2018, 38(7): 2284-2289.
- CHEN Jiwen, XU Tao, LIU Wei, et al. On-line determination of light rare earth material liquid content based on energy dispersion-X-ray fluorescence spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2018, 38(7): 2284-2289.
- [7] 梁敬, 王庆, 陈璐, 等. 原子荧光光谱仪的便携化设计[J]. 中国无机分析化学, 2014, 4(3): 85-88.
- LIANG Jing, WANG Qing, CHEN Lu, et al. Portable design of atomic fluorescence spectrometer[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2014, 4(3): 85-88.
- [8] 徐文松, 尤静林, 王小欢. 便携式X射线荧光光谱测定车用三元催化剂中铂钯铑[J]. 冶金分析, 2014, 34(3): 30-34.
- XU Wensong, YOU Jinglin, WANG Xiaohuan. Determination of platinum, palladium and rhodium in vehicle three-way catalysts by portable X-ray fluorescence spectrometry[J]. Metallurgical Analysis, 2014, 34(3): 30-34.
- [9] 王小欢. 便携式X射线荧光光谱仪分析镀锌板铬盐钝化膜涂镀量[J]. 冶金分析, 2018, 38(8): 11-15.
- WANG Xiaohuan. Analysis of chromate passivation coatings on galvanized sheet by portable X-ray fluorescence spectrometer[J]. Metallurgical Analysis, 2018, 38(8): 11-15.
- [10] 赵建军, 赵海利, 赵宇. 基于STM32的载流X荧光品位分析仪硬件平台设计[J]. 自动化与仪器仪表, 2016(9): 26-27.
- ZHAO Jianjun, ZHAO Haili, ZHAO Yu. Design of hardware platform for STM32-based current-carrying X-ray fluorescence analyzer[J]. Automation and Instrumentation, 2016(9): 26-27.
- [11] 田锐, 冯斌, 张彪. BOXA-II型载流X荧光品位分析仪和BPSM-III型粒度分析仪在铜矿峪矿选矿厂的应用[J]. 中国矿业, 2016, 25(增刊1): 421-424.
- TIAN Rui, FENG Bin, ZHANG Biao. Application of BOXA-II current-carrying X-fluorescence grade analyzer and BPSM-III particle size analyzer in copper ore concentrator [J]. China Mining Industry, 2016, 25(S1): 421-424.
- [12] 韩鹏程, 史焯弘, 李瑞华, 等. 激光诱导击穿光谱法在空气中定量测定土壤中氮元素方法的研究-基于CN分子谱线[J]. 中国无机分析化学, 2018, 8(5): 27-31.
- HAN Pengcheng, SHI Yehong, LI Ruihua, et al. Study on the method for quantitative determination of nitrogen in soil by laser-induced breakdown spectroscopy-based on the molecular line of CN [J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2018, 8(5): 27-31.
- [13] 沈桂华, 李华昌, 史焯弘. 激光诱导击穿光谱发展现状[J]. 冶金分析, 2016, 36(5): 16-25.
- SHEN Guihua, LI Huachang, SHI Yihong. Development status of laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(5): 16-25.
- [14] 吴少波, 张云贵, 于立业, 等. 基于LIBS的熔态金属成分在线分析技术的现状及发展趋势[J]. 冶金自动化, 2013, 37(3): 1-6.
- WU Shaobo, ZHANG Yungui, YU Liye, et al. Status and development trend of online analysis technology of molten metal composition based on LIBS[J]. Metallurgical

- Automation, 2013, 37(3):1-6.
- [15] 马翠红, 赵月华, 孟凡伟. 激光诱导击穿光谱钢水成分在线检测靶点的自动定位[J]. 冶金分析, 2017, 37(12):1-6.
- MA Cuihong, ZHAO Yuehua, MENG Fanwei. Automatic localization of targets for on-line detection of molten steel composition by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Metallurgical Analysis, 2017, 37(12):1-6.
- [16] 赵彦, 武兵, 贾峰. 基于激光诱导击穿光谱的煤质灰分测定方法研究[J]. 煤炭工程, 2014, 46(10):208-210.
- ZHAO Yan, WU Bing, JIA Feng. Research on coal ash determination method based on laser induced breakdown spectroscopy[J]. Coal Engineering, 2014, 46(10):208-210.
- [17] 邢涛. 基于激光诱导击穿光谱技术的电厂入炉煤煤质在线检测技术研究[J]. 发电与空调, 2017, 38(5):11-15.
- XING Tao. Research on on-line detection of coal quality of coal in power plant based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Power Generation and Air Conditioning, 2017, 38(5):11-15.
- [18] 张俊宁, 方宪法, 张小超, 等. 基于激光诱导击穿光谱的土壤钾素检测[J]. 农业机械学报, 2014, 45(10):294-299.
- ZHANG Junning, FANG Xianfa, ZHANG Xiaochao, et al. Detection of soil potassium based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Agricultural Machinery, 2014, 45(10):294-299.
- [19] 胡志裕, 张雷, 尹王保, 等. 激光诱导击穿光谱技术在燃煤电厂及土壤污染物在线检测中的应用研究[J]. 大气与环境光学报, 2013, 8(1):26.
- HU Zhiyu, ZHANG Lei, YIN Wangbao, et al. Application of laser-induced breakdown spectroscopy in coal-fired power plants and on-line detection of soil pollutants[J]. Journal of Atmospheric and Environmental Optics, 2013, 8(1):26.
- [20] 吴金泉, 林兆祥, 刘林美, 等. LIBS技术在线检测重金属污染物的应用研究[J]. 中南民族大学学报(自然科学版), 2013, 32(3):68-71.
- WU Jinquan, LIN Zhaoxiang, LIU Linmei, et al. Application of LIBS technology for online detection of heavy metal pollutants[J]. Journal of South Central University for Nationalities(Natural Science Edition), 2013, 32(3):68-71.
- [21] 生鹏鹏, 钟石磊, 孙欣. 微孔喷射辅助水溶液样品激光诱导击穿光谱在线分析方法研究[J]. 中国激光, 2018, 45(7):284-291.
- SHENG Pengpeng, ZHONG Shilei, SUN Xin. On-line analysis method of laser-induced breakdown spectroscopy of microporous jet-assisted aqueous solution samples[J]. China Laser, 2018, 45(7):284-291.
- [22] 贾尧, 赵南京, 刘文清, 等. 基于 LIBS 技术的水体重金属连续在线检测方法[J]. 中国激光, 2018, 45(6):0611001.
- JIA Yao, ZHAO Nanjing, LIU Wenqing, et al. Continuous online detection method of water and heavy metals based on LIBS technology[J]. China Laser, 2018, 45(6):0611001.
- [23] 宋青锋, 张伟, 龚亚林, 等. 利用瞬发 γ 中子活化分析技术对铜镍矿石进行在线检测的应用研究[J]. 世界有色金属, 2014(2):20.
- SONG Qingfeng, ZHANG Wei, GONG Yalin, et al. Application research of on-line detection of copper-nickel ore using instantaneous γ -neutron activation analysis technology[J]. World Nonferrous Metals, 2014(2):20.
- [24] 宋青锋, 龚亚林, 张伟, 等. 利用 PGNA 系统对铝土矿石进行在线检测的可行性研究[J]. 中国矿业, 2015, 24(10):171-174.
- SONG Qingfeng, GONG Yalin, ZHANG Wei, et al. Feasibility study of online inspection of bauxite ore using PGNA system[J]. China Mining, 2015, 24(10):171-174.
- [25] 张伟, 张海涛. 中子活化水泥元素分析仪在某水泥公司自动配料过程的应用[J]. 机械化工, 2019(3):152-167.
- ZHANG Wei, ZHANG Haitao. Application of neutron activated cement element analyzer in automatic batching process of a cement company[J]. Machinery Chemical Industry, 2019(3):152-167.
- [26] 陶俊涛, 卢元利, 李剑锋, 等. 中子活化元素在线分析仪的结构与应用[J]. 煤质技术, 2016(1):11-13.
- TAO Juntao, LU Yuanli, LI Jianfeng, et al. Structure and application of on-line analyzer for neutron activation element[J]. Coal Technology, 2016(1):11-13.
- [27] 赵龙. 应用中子活化技术检测烧结矿成分试验[J]. 现代矿业, 2018(6):249-251.
- ZHAO Long. Experiment of detecting sinter composition with neutron activation technology[J]. Modern Mining, 2018(6):249-251.
- [28] 王建伟, 朱金伟, 杨子恒, 等. 原子荧光光谱法在水环境重金属在线监测中的应用[J]. 分析仪器, 2017(2):74-77.
- WANG Jianwei, ZHU Jinwei, YANG Ziheng, et al. Application of atomic fluorescence spectrometry in

- online monitoring of heavy metals in water environment[J]. Analytical Instrument, 2017 (2): 74-77.
- [29] 杨丽,李菁,刘翠红,等. AOTF 近红外光谱技术在淫羊藿浓缩过程在线检测中的应用[J]. 中国医药导报, 2014,11(24):1111-1114.
- YANG Li, LI Jing, LIU Cuihong, et al. Application of AOTF near-infrared spectroscopy to online detection of epimedium concentration process[J]. China Medical Herald, 2014, 11(24): 1111-1114.
- [30] 蔡佳良,李蕾蕾,姬生国. 近红外光谱法快速测定广藿香中水分含量[J]. 医药导报, 2012(11):84-86.
- CAI Jialiang, LI Leilei, JI Shengguo. Rapid determination of moisture content in patchouli by near infrared spectroscopy[J]. Medical Herald, 2012(11): 84-86.
- [31] 黄红霞,李文龙,瞿海斌,等. 丹红注射液提取过程轨迹及质量在线监控研究[J]. 中国中药杂志, 2013, 38(11):1663.
- HUANG Hongxia, LI Wenlong, QU Haibin, et al. Study on the trajectory and quality online monitoring of Danhong injection extraction process[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2013, 38(11): 1663.
- [32] 蒋涛,刘秋菊,易兰芳,等. 微波等离子体炬质谱直接分析水中镉的研究[J]. 分析测试学报, 2016, 35(1): 95-100.
- JIANG Tao, LIU Qiuju, YI Lanfang, et al. Study on direct analysis of cadmium in water by microwave plasma torch mass spectrometry[J]. Journal of Instrumental Analysis, 2016, 35(1): 95-100.
- [33] 初晨,张瑛,王尚贤,等. 利用微波等离子体炬四极杆质谱在线测定稀土矿样中的多种稀土元素[J]. 岩矿测试, 2016, 35(5):474.
- CHU Chen, ZHANG Ying, WANG Shangxian, et al. On-line determination of rare earth elements in rare earth ore samples by microwave plasma torch quadrupole mass spectrometry[J]. Rock and Mineral Analysis, 2016, 35(5): 474.
- [34] 杨怡明,于丹丹,郭英丽,等. 固定污染源 VOCs 在线监测技术探析[J]. 漯河职业技术学院学报, 17(5): 29-32.
- YANG Yiming, YU Dandan, GUO Yingli, et al. On-line monitoring technology of fixed pollution source VOCs[J]. Journal of Luohe Vocational and Technical College, 17(5): 29-32.
- [35] 梁苗,孙万启,张鹏,等. 真空紫外光电离飞行时间质谱仪间接在线检测二恶英前体物[J]. 中国粉体技术, 2015, 21(3):60-64.
- LIANG Miao, SUN Wanqi, ZHANG Peng, et al. Indirect on-line detection of dioxin precursors by vacuum ultraviolet photoionization time-of-flight mass spectrometer[J]. China Powder Science and Technology, 2015, 21(3): 60-64.
- [36] 杨赤,万雅竞,李娜,等. 有色金属冶炼的在线检测技术[J]. 工业计量, 2015(5):13-16.
- YANG Chi, WAN Yajing, LI Na, et al. On-line detection technology of nonferrous metal smelting[J]. Industrial Metrology, 2015(5): 13-16.
- [37] 林奇,魏太保,陈佩,等. 氰根离子比色、荧光传感器研究新进展[J]. 化学进展, 2013, 25(12):2131-2146.
- LIN Qi, WEI Taibao, CHEN Pei, et al. New advances in research on cyanide ion colorimetry and fluorescence sensors[J]. Advances in Chemistry, 2013, 25(12): 2131-2146.
- [38] 雷华平,葛发欢. 超临界 CO₂ 流体萃取中的在线检测技术[J]. 化工进展, 2006, 25(4):367-370.
- LEI Huaping, GE Fahuan. On-line detection technology in supercritical CO₂ fluid extraction[J]. Chemical Industry and Engineering Progress, 2006, 25(4): 367-370.