doi: 10. 20236/j. CJIAC. 2026. 11. 006

宋保靓，魏琼，刘述敏，等. 便携式激光诱导击穿光谱(LIBS)技术在口岸快速筛查中的应用[J]. 中国无机分析化学，2026，16(11)：2025-2037.

Song Baoliang, Wei Qiong, Liu Shumin, et al. Application of Portable Laser-induced Breakdown Spectroscopy in Rapid Screening at Ports[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2026, 16(11): 2025-2037.

便携式激光诱导击穿光谱(LIBS)技术在口岸快速筛查中的应用

宋保靓[1]　魏 琼[2]　刘述敏[3]　余海军[3]　冯均利[1*]

(1.深圳海关工业品检测技术中心，广东 深圳 518067；
2.格林美股份有限公司，广东 深圳 518101；
3.广东邦普循环科技有限公司，广东 佛山 528137)

摘　要　口岸货物基体差异大、处置时限短，现场筛查方法需要在有限时间内形成能够复核的技术线索。激光诱导击穿光谱(Laser-induced Breakdown Spectroscopy，LIBS)具有多元素响应、分析快速、样品前处理少(或无需前处理)和仪器便携等特点，可用于发现元素组成与材料类别的异常。本文围绕便携式LIBS在口岸快速筛查中的功能边界、分析问题和验证要求开展问题导向的叙述性综述，并结合现有LIBS及跨领域筛查规范讨论确证衔接。通过比较含锂矿物、金属与合金、废塑料研究的仪器条件、样品范围与验证方式，分析谱线选择、基体效应、表面异质性、异常光谱、模型转移和样品级评价。Li Ⅰ 670.8、610.4和812.6 nm，C Ⅰ 247.856 nm与Fe Ⅱ 247.857 nm重叠，C Ⅰ 193.09 nm以及CaF和CaBr分子发射等例证用于说明场景特异的技术限制。本文采用A/B/C/U四类现场输出，并将其分别衔接常规处理、复测、补充技术或实验室确证。综合现有证据，便携式LIBS可为特定基体提供元素和材料类别线索，但点位数、异常判据、质控频次及判别阈值应由基体匹配样品的前瞻性验证确定；现有文献尚不足以支持跨设备、跨人员和跨口岸通用限值。

关键词　激光诱导击穿光谱；便携式仪器；口岸现场检测；疑似风险物项；快速筛查；方法验证；质量控制

要点

1)　比较矿物、金属和塑料研究的证据条件及其向口岸样品迁移的边界。

2)　将谱线干扰、采样设计和质控阈值作为方法验证问题审查。

3)　以A/B/C/U组织现场结果，并与复测和实验室确证相衔接。

中图分类号：O657.38　TH744　　**文献标志码**：A　　**文章编号**：2095-1035(2026)11-2025-13

收稿日期：2026-07-08　**修回日期**：2026-08-11　**录用日期**：2026-08-14　**在线出版日期**：2026-08-17

Received：2026-07-08　**Revised**：2026-08-11　**Accepted**：2026-08-14　**Online published**：2026-08-17

基金项目：海关总署科研项目(2025HK247)

Fund：Supported by the Scientific Research Project of the General Administration of Customs (2025HK247)

作者简介：宋保靓，男，高级工程师，主要从事实验室管理及大宗资源商品检验鉴定研究。E-mail：songbaoliang@foxmail.com

Author：Song Baoliang, male, senior engineer, mainly engaged in laboratory management and inspection & identification of bulk commodity resources. E-mail：songbaoliang@foxmail.com

*通信作者：冯均利，男，正高级工程师，主要从事进出口商品检验与鉴定研究。E-mail：80205457@qq.com

*Corresponding author：Feng Junli, male, professor-level senior engineer, mainly engaged in research on import and export commodity inspection and identification. E-mail：80205457@qq.com

©Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry Editorial Department 2026. This is an open access article under the CC-BY-NC-ND 4.0 License.

口岸工业品监管需要在有限查验时间内处理来源、形态和用途差异显著的货物。现场检测可服务于申报一致性、质量安全、危险属性或归类风险判断；对可能涉及管制风险的物品，还需为许可证核验、后续鉴别和实验室确证提供初始技术依据。《中华人民共和国两用物项出口管制条例》界定了两用物项的范围，要求出口经营者了解相关货物、技术和服务的性能指标、主要用途等信息，并规定海关在有证据表明出口货物可能属于管制范围时可以提出质疑，在质疑和鉴别期间不予放行[1]。与许可证管理目录配套使用时，现场光谱结果承担技术筛查功能：识别申报内容与材料特征之间的明显不一致，提示需要追加取样、送检或鉴别的情形；许可证核验和法律属性判断仍以清单、单证及后续鉴别为依据[2]。

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)是一种基于激光诱导等离子体发射光谱的原子光谱技术。脉冲激光聚焦于样品表面后产生微区烧蚀和等离子体，等离子体冷却过程中发射的原子或离子谱线可用于元素定性、半定量或定量分析[3-4]。与X射线荧光(XRF)、拉曼光谱(Raman)、红外光谱(IR)等现场光谱技术相比，LIBS的突出特点是元素覆盖面较广，理论上能够响应Li、Be、B、C等轻元素，单次分析速度快，对固体样品前处理要求低，且仪器形态已从实验室平台扩展至现场便携式、手持式和在线监测系统[5-6]。这些特点与现场快速光谱分析、复杂体系智能光谱数据处理、模型转移与质量控制等研究方向具有较高契合度。

LIBS文献覆盖环境、文化遗产、空间探测、矿物、合金、塑料、工业过程和材料成像等对象[7-10]，但不同研究回答的问题并不相同。含锂矿物研究重在元素定量或矿物区分，钢铁研究考察碳谱线与标准样品校准，铝废料和含溴塑料研究则面向封闭材料流中的分类或分选[11-16]。这些结果说明便携式或紧凑型LIBS能够完成若干现场分析任务，但未覆盖口岸货物的未知来源、复杂表面、申报资料核对及后续法律判断。

本文据此考察三个相互关联的问题：便携式LIBS结果在何种样品和仪器条件下成立，口岸现场需要控制哪些测量与判别误差，以及筛查结果如何进入复测和实验室确证。文中先比较不同基体研究的证据条件，再讨论谱线与采样问题、结果分级、方法验证和标准化文件内容，法规清单、许可证和用途信息不由光谱模型替代，现场输出限于元素或材料特征及其不确定性。

1 LIBS现场分析进展

1.1 方法学定位与分析依据

文献选择围绕便携式仪器性能、矿物/金属/塑料基体、化学计量学与模型转移以及现场筛查规范展开。相关资料包括LIBS分类方法学的批判性综述[8]、矿物勘查与矿石分析综述[9]、工业材料LIBS应用综述[10]，以及矿物、金属和塑料等不同基体的具体应用研究[11-16]；同时纳入免校准LIBS方法综述[17]、便携式LIBS岩石元素定量研究[18]和塑料分析综述[19]。化学计量学、机器学习及模型转移相关研究主要参考文献[20-23]，标准化技术要求参考 GB/T 38257—2019[24]，并结合地质领域LIBS综述[25]。重点考察2019—2026年资料，同时保留与基本机理、典型应用及模型转移的早期代表性文献。比较时重点记录仪器形态与采集条件、样品范围、参比或确证方法、数据划分及外部验证方式。本文未执行系统综述所需的穷尽检索、双人筛选和偏倚量化，也未开展新增实验、口岸调研或专家咨询；所得结论用于界定分析问题并提出验证方案。

方法设计从口岸现场的实际处置问题出发：先确认光谱采集是否有效及样品是否处于模型适用范围，再解释元素或材料线索，并将样品导向常规处理、复测、补充技术、实验室确证或不可判定。每一场景由样品基体、现场问题和确证终点共同限定。A、B、C、U分别表示低风险线索、边界或可疑、阳性筛查线索和不可判定。上述分类是作者对公开证据的应用性整理；判别阈值、点位数和质控频次须在预先设计的场景验证中确定。

1.2 基础方法与便携化发展

LIBS的分析性能由激光-物质相互作用、等离子体演化、光谱采集系统和数据处理共同决定。经典研究已系统讨论等离子体诊断、局部热力学平衡、谱线选择、基体效应和材料分析方法[3-4]；免校准LIBS仍受局部热力学平衡、光学薄条件和自吸收约束[17]。自吸收评估研究表明，强谱线的高信号并不等同于稳定的含量响应[26]；光谱标准化可缓解烧蚀质量与等离子体状态波动，但其有效性依赖对温度、电子密度或总发射等校正量的合理估计[27]。因此，便携式方法的技术起点并非寻找单一最强谱线，而是建立从采集有效性到结果不确定性的完整控制链。

便携设备在激光能量、光谱分辨率、紫外响应、光路稳定性和采样几何方面通常比台式系统受到更多限制；开放环境、操作者差异及样品表面状态还会

扩大测量变异。文献中的检出限、分类准确率及阈值均与特定仪器、采集参数、样品库及参比方法相连。口岸方法因此应按任务定义性能，并为谱线、模型及阈值登记适用的仪器型号、基体子库与确证终点。出现新基体、新来源或超出适用域的光谱时，应给出不可判定原因并转入补充检查。

1.3　矿物、合金、塑料等复杂基体中的应用

矿物文献覆盖从元素识别到定量校准的不同任务，验证基础差异明显。Fabre等[11]使用已知组成的含锂硅酸盐样品，以Li Ⅰ 610.36 nm和670.79 nm建立手持式LIBS标定，并结合Si/Al及Be、Rb、Cs等信息区分矿物；其样品范围主要为伟晶岩中的锂辉石、锂云母和透锂长石。Ytsma等[18]用多种岩石标准比较仪器默认、自建及多变量校准，显示自建模型或偏最小二乘对部分元素更有利，但若干微量元素的预测误差仍可能超过测试样品的平均含量。Jatteau等[28]建立战略金属矿物pXRF/pLIBS数据库，详细记录表面状态与采集位置，研究终点是数据积累与方法描述，并未评价口岸未知批次的筛查错误率。矿物筛查可据此采用基体匹配样品、伴生元素及多点记录；品位或通用阈值仍需由目标场景验证。

金属研究的两个代表性方向具有不同的证据终点。Sturm等[14]在氩气吹扫及铁、钢有证标准样品条件下，以C Ⅰ 193.09 nm建立紧凑系统的碳校准；其结果依赖深紫外光谱响应及受控气氛。Diaz-Romero等[15]将LIBS与RGB-D图像用于消费后铝废料的合金组分类，目标是分选系统中的监督分类。前者考察定量校准，后者考察已知材料流的类别判别，均未覆盖带涂层、氧化皮或未知热处理状态的口岸金属。现场方案需先区分表层与本体，并明确任务是元素确认还是牌号族筛查，再选择相应标准样品和表面处理。

塑料问题的关键在于元素线索与化学形态并不等价。综述显示，LIBS可同时响应聚合物相关发射、无机填料和金属添加剂[19]。Cacho等[16]在电视机和显示器外壳混合塑料上训练并测试分选原型，依据总Br含量形成物料分流；该研究针对相对明确的电子废物来源，输出也不是具体阻燃剂的化学鉴定。口岸复合制品可能叠加涂层、污染和多层结构，宜由红外或拉曼识别聚合物，LIBS提供元素分布，再以实验室方法确认卤素总量或化合物。

三类基体的证据不能用同一性能数字概括。矿物研究多依赖地质标准和矿物学组成，金属研究常使用有证标准样品或已知合金库，塑料分选则利用来源较稳定的废物流；它们采用的参比方法、数据划分和样品级终点也不一致。现有结果共同支持基体匹配、样品实体划分、外部样品测试和确证反馈，却尚未给出覆盖未知贸易样品的统一检出限或分类阈值。后文因此将采集条件和数值结果保留在各自研究条件内，只将可检验的验证问题写入口岸方法。

1.4　智能光谱处理、模型转移与不确定性问题

主成分分析、偏最小二乘、支持向量机、随机森林和神经网络等方法已用于LIBS预处理、变量选择、定量和分类[20-21]。算法名称本身不能说明模型能否处理口岸样品。分类研究的批判性综述指出，预处理、特征选择、数据划分和验证设计会明显影响报告性能[8]。同一实物产生的重复光谱应留在同一数据子集中；否则测试集仍含有训练样品的个体特征。对类别不平衡的数据，还应报告样品级灵敏度、特异度和置信区间，并分别记录低置信、域外和采集失败。

模型迁移证据也需区分技术来源。Malli等[22]以近红外数据评估无标准样品的校准转移，为光谱模型迁移提供一般化学计量学参照，但该研究不构成便携式LIBS跨口岸验证。Lepore等[23]在多台LIBS设备和地质样品数据上比较谱线分箱与校准转移，结果表明分辨率不匹配会降低预测性能，分箱或转移方法可在部分设备组合中改善结果。两项研究均未证明模型可以跨越新基体或新来源。目标设备仍需用独立样品确认适用域、不可判定率和样品级性能，结果下降时应再校准或暂停相应模型。

1.5　文献评述：从“可测”到“可复核筛查”

现有证据较充分地说明便携式LIBS能够在若干矿物、合金和塑料任务中获得元素或材料类别信息；对未知批次、复杂表面和多设备部署的性能证据明显较少。文献还常以光谱点为统计单位，域外样、边界样和确证不一致样品报告不足，难以直接推算样品级漏报与不可判定比例。A/B/C/U分级及其处置含义是本文为承接这些不确定性提出的应用方案。其价值取决于后续能否用基体匹配样品验证，而不取决于分类名称是否完整。

2　口岸复杂样品的LIBS分析

2.1　筛查场景分类与分析目标

口岸样品需先按基体、现场问题和确证终点划分任务，再选择谱线、采样方式和模型。表1列出几类典型任务，重点是将现场问题转化为元素光谱能够

表1 口岸场景下便携式LIBS筛查任务分类

Table 1 Classification of portable LIBS screening tasks in port inspection scenarios

场景类型	现场问题	LIBS可提供的信息	主要风险	后续确证方向
金属与合金材料	牌号族、关键合金元素及轻元素线索	Fe、Al、Mg、Ti、Cr、Ni、Mo、W等元素谱线及C、Li等特征线索	氧化层、涂层、热处理状态及基体差异影响谱线强度	台式OES、ICP-OES/MS及材料牌号确认
关键矿产和矿物粉体	Li、Be、B、Rb、Cs、稀有金属伴生元素线索	快速识别特征元素组合及矿物类别	粒度、含水率、矿物嵌布及压实程度影响代表性	XRD、ICP、显微矿物学及实验室制样定量
塑料与电子电气废物	阻燃元素、填料、金属添加剂及卤素相关线索	Br、Sb、Ti、Ca、Ba、P、Cl等元素或相关添加剂线索	聚合物基体、表面污染及复合层结构导致误判	红外/拉曼、离子色谱、GC-MS或实验室元素分析
粉末、颗粒和表面涂层	是否存在异常元素组合或涂层	多点烧蚀后的表面及近表面元素变化	单点代表性差，粉尘及激光安全风险高	规范取样、显微分析及实验室确证
申报一致性核验	申报材料与现场材料是否明显不符	主元素组成、材料类别及异常元素线索	申报名称与实际用途不完全对应	与单证、归类、许可证及实验室结果综合判断

回答的技术问题，并注明主要干扰和后续确证方向。表中内容不对应管制清单条目。

2.2 谱线选择与分析窗口

谱线选择应由筛查问题、基体及便携式仪器能力共同决定。候选谱线首先要与目标元素或材料类别有明确关系，并在仪器实际分辨率、动态范围及探测器响应条件下可用；随后通过基体匹配样品考察重叠、自吸收、饱和及点位间重复性(Repeatability)。方法文件宜登记主分析线、辅助线、局部背景窗口、已知干扰及替代变量。强线与弱线给出冲突结果时，应复测或说明不可判定原因，避免在观察分类结果后选择有利谱线。

以含锂矿物筛查为例，现场终点可限定为“是否存在与含锂矿物一致的元素组合”，锂含量或矿物品位由后续定量方法给出。Li Ⅰ 670.8 nm共振线灵敏度高，可提供低含量或存在性线索；Li Ⅰ 610.4 nm可在不同动态范围内互证。锂含量较高时，670.8和610.4 nm可能出现自吸收或自反转；若仪器覆盖近红外，可用较弱的Li Ⅰ 812.6 nm补充。手持式含锂矿物和卤水研究支持多条Li线及伴生元素联合使用[11,29]，高锂材料研究说明812.6 nm在强线失真时具有分析价值[30]。样品级判断还应核对邻近干扰，结合Si/Al及K、Rb、Cs、Be等矿物学线索，并检查多点结果是否一致；具体比值和阈值须由锂辉石、锂云母、透锂长石及相似非含锂矿物确定。

C Ⅰ 247.856 1 nm不能作为便携式LIBS的无条件通用碳线。Fe Ⅱ 247.857 2 nm与其间隔约0.001 nm，常规便携式分辨率难以分离，土壤研究已观察到铁干扰导致碳结果高估[31]。钢中碳筛查可优先采用经深紫外响应和氩气光路验证的C Ⅰ 193.09 nm，或采用经过铁基标准样品验证的多变量窗口；紧凑型系统在约0.6 mJ脉冲串和氩气条件下已展示该路线[14]，其他紧凑型低合金钢分析研究也表明设备几何和标准样品校准不可省略[32]。不具备相应光谱范围、分辨率或气氛控制时，不应以247.9 nm单线给出钢中碳分级。

卤素筛查需区分直接原子线、分子发射和伴生元素线索。F、Cl、Br的原子线常受高激发能、真空紫外或近红外响应及大气背景限制。CaF、CaCl和CaBr分子发射还同时取决于Ca来源、等离子体时序和基体。分子发射综述[33]总结了这一路线；Wakil等[34]在微波辅助LIBS条件下利用CaF约605 nm和CaBr 627.1 nm开展定量，所用等离子体增强、门延时和Ca条件与一般手持设备不同。口岸方法只有在目标仪器和基体上完成验证后，才可将相应分子带纳入判别。塑料中的Br、Sb、P、Ti、Ca或Ba组合仍限于阻燃体系或填料线索，化合物组成和法律属性需由补充技术确认。

2.3 基体效应、自吸收与表面状态

LIBS现场误差来自材料热物性、激光能量密度、采样几何和表面/空间非均匀性的耦合。若以脉冲能量E和近似圆形光斑直径d表示，平均能量密度可近似写为$4E/(\pi d^2)$；因此，只报告能量而不报告光斑和焦点不能比较不同设备。能量密度过低会导致等离子体形成不稳定，过高则增加连续背景、饱和、自吸收、熔融和元素分馏。连续脉冲还会改变烧蚀坑深度、焦面和新鲜表面比例。金属的氧化层/涂层、矿物的粒度/含水率/嵌布，以及塑料的多层结构会进一步改变微区结果，故参数验证需同时记录脉冲能量、光斑、焦距或自动对焦状态、气氛、预烧蚀、每点脉冲数和烧蚀坑深度代理量。

多点设计应反映样品异质性，并与仪器条件一并报告。Jatteau等[28]使用便携式Z-300分析战略金属矿物，激光能量为5～6 mJ/脉冲、光斑约100 μm、氩气条件下每个研究区域设置1～12个位置，每个位置采用1～2次清洁脉冲和2～6次分析脉

冲；这些设置记录了该矿物数据库的采集条件，并未比较不同点位数的筛查性能。Sturm等[14]的钢中碳系统使用约0.6 mJ脉冲串和深紫外光谱，两者的能量、频率与任务显著不同。口岸验证应从样品表面或颗粒分布出发设置候选点位数，并用样品级结果的收敛性决定是否继续增加；固定的通用点位数目前没有直接证据。

归一化策略应依据基体选择。金属可选用未饱和且与分析线邻近的Fe、Al或Cu基体线，并验证该谱线比对合金牌号和表面状态不敏感；矿物可依据矿物族选择Si、Al、Ca或Mg线，但当这些元素本身用于分类时，应分别建立子模型，避免把分类信息误当成稳定内标；塑料中的C I、CN和C_2信号同时携带聚合物结构及大气信息，不宜作为聚合物间的固定内标，可在聚合物子类内采用局部总谱强度、局部连续背景或经验证的添加参考物归一化。背景扣除算法、窗口宽度和异常峰处理均必须在训练前固定，并与原始光谱共同保存。

异常光谱应逐一检查仪器状态、可用信号和模型适用域。ADC截顶及其在相邻像元的分布形态可用于识别饱和，波长漂移则应依据重复标定和场景控制限判断。局部信噪比可定义为SNR=（峰高－局部基线）/局部噪声标准差，但目标线“未检出”的界限、参考线的采集失效界限，以及总谱强度下限，应分别由空白样品、低水平样品和合格质控谱确定。模型端可结合稳健强度指标、主成分T^2和Q残差或其他适用域距离，在训练数据的预设高分位建立候选界限。正式方法需记录每个界限的数据来源和触发处置，未完成验证时不宜将其写成固定拒收条件。

触发异常规则的光谱不得在查看分类结果后选择性删除。原始数据、触发规则和点位记录应保留；有效点不足或模型域外光谱比例超过经验证的界限时，样品输出为U并注明原因。这样可以区分测量质量问题和目标线未检出，也便于核查异常规则是否改变了样品级结论。

2.4　与其他现场技术的比较

便携式LIBS与XRF、拉曼、红外等技术之间具有互补关系。口岸现场应依据样品类型和筛查目标选择组合策略，而非追求单一技术覆盖所有问题。表2总结了各类常见现场技术的比较。

表2　便携式LIBS与常见现场光谱技术的比较

Table 2　Comparison of portable LIBS and common field spectroscopic techniques

技术	主要信息	优势	局限	口岸组合建议
便携式LIBS	元素谱线、材料类别、部分轻元素线索	快速、多元素、无需复杂前处理，可检测部分轻元素	基体效应强，对表面状态敏感，定量依赖标准样品	用于元素初筛、材料分流和异常元素线索发现
手持XRF	中重元素组成	现场成熟度高，金属和无机材料适用性强	对C、Li、Be、B等轻元素检测能力有限，受基体效应和厚度影响	与LIBS互补，用于合金和矿物的主量元素核验
拉曼光谱	分子振动和晶体结构信息	可识别部分有机物、矿物和聚合物	荧光干扰、深色样品和混合物对其影响明显	与LIBS联合识别矿物、塑料和未知材料
红外/近红外	官能团和聚合物类型	对塑料和有机材料分类成熟	对无机填料、金属添加剂和元素信息获取不足	与LIBS联合判断塑料类别和添加剂线索
台式实验室方法	高准确度元素或结构信息	准确度高和可溯源性强	周期长，且需取样和制样	作为确证方法和模型库更新依据

3　口岸现场快速筛查应用框架

3.1　总体流程

便携式LIBS应作为口岸风险分流链条中的一个测量环节。图1从场景识别和采样方案开始，依次检查采集质量并解释特征谱线或模型结果，再将低风险、可疑、阳性线索和不可判定样品送往相应处置路径。光谱质量不合格或模型适用范围不明确时，不输出确定的材料结论。

3.2　结果分级与处置建议

表3将现场结果分为A、B、C和U四级。样品先通过采集质控和模型适用域检查；合格样品再依据预先设定的样品级阈值及多点一致性进入A、B或C，采集无效、代表性不足或域外样品进入U。A表示在既定检测能力内未发现预设风险线索，B记录边界与相互矛盾的证据，C表示需要确证的阳性线索，U记录本次无法判定的原因。该分级借鉴了筛查方法将

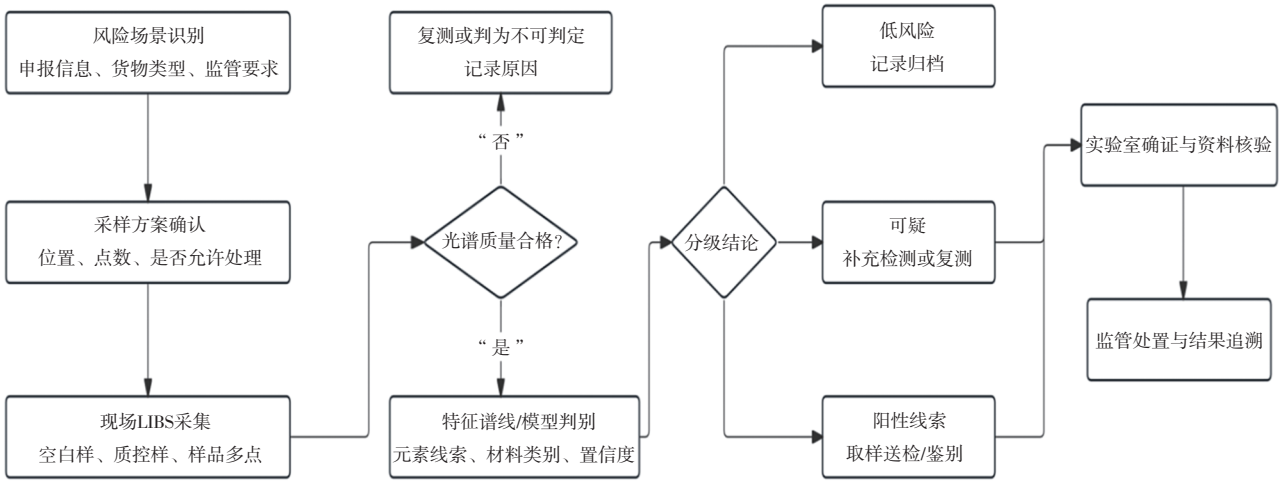


图1 便携式LIBS口岸现场快速筛查总体流程

Figure 1 General workflow of portable LIBS for rapid on-site screening at ports.

表3 便携式LIBS现场线索分级

Table 3 Grading of portable LIBS screening results

等级	判定依据	现场输出	建议处置
A 低风险线索	采集质控合格、样品处于模型适用域内，样品级得分低于阴性阈值且多点一致	在规定场景和检出能力范围内未发现预设风险线索	保存原始光谱、阈值和模型版本信息；按既定流程处理
B 边界或可疑	采集质控和适用域检查合格，但得分处于灰区、不确定度跨越阈值或多点不一致	发现边界/可疑线索，其结论不足以进入A或C	增加代表性点位；结合XRF/拉曼/红外并核对资料
C 阳性筛查线索	采集质控和适用域检查合格，样品级得分达到阳性阈值且有效点数满足已验证要求	发现需确证的阳性线索；但不作为最终鉴定	规范取样送实验室确证，必要时可启动专家鉴别
U 不可判定	采集质控不合格、有效点不足、样品缺乏代表性，或光谱处于模型适用域之外	本次现场筛查结果不可判定，并给出原因码	停止模型判别；改用其他技术，或转实验室

疑似结果与确证分开的验证逻辑[35]，字母及口岸处置含义由本文提出。阴性、阳性和灰区界限应在独立验证集中按预设误差要求确定。

3.3 数据记录与证据链

现场筛查结果要能够被复核，必须保留完整数据链。每次检测至少应记录样品编号、报关单或批次关联信息、检测位置照片、仪器编号、激光安全状态、采集参数、空白样和质控样结果、原始光谱、预处理方法、模型名称和版本、判别阈值、操作者、检测时间和地点以及现场处置建议。对送检样品，应建立现场筛查记录与实验室样品编号之间的一一对应关系。实验室确证结果返回后，应标记现场结论与确证结果是否一致，并将差异原因反馈用于更新样品库和模型库。

4 方法验证设计与评价指标

4.1 样品分组设计

验证样品需要覆盖决策边界和已知失效情形。阳性与阴性样品用于评估发现和排除能力，边界样品检验阈值附近的稳定性，干扰样品考察涂层、氧化层、污染、粒径、含水率、颜色和复合结构，质控样品用于日常监测；经实验室确证的真实贸易样品用于评价实际适用性。样品类别应按目标基体分别设计，不能以少量外观典型样品代替。

每个验证样品应记录来源、基体、目标元素或材料类别，并由实验室确证结果、标准物质或经确认的标准样品提供参比。涉及敏感物项的信息可在授权环境中管理，公开论文仅呈现方法设计、汇总指标和必要的样品类别说明。

4.2 训练集、验证集与外部测试

机器学习或化学计量学模型应避免将同一实物样品的重复光谱同时分入训练集和测试集，否则会高估模型的泛化能力(Generalization ability)。建议以“样品实体”为最小划分单元，将样品分为训练集、内部验证集和外部测试集。训练集用于模型建立和变量选择；内部验证集用于参数调优和阈值设定；外部测试集应由不同批次、不同来源或不同时间采集的样品组成，用于评价实际应用性能。

跨仪器、跨人员和跨口岸验证应单独设计。跨仪器验证用于评估不同便携式LIBS设备、光谱分辨率或响应函数差异对结果的影响；跨人员验证用于评

估采样位置选择、表面处理和操作习惯差异；跨口岸验证用于评估环境条件、货物来源和现场流程差异。对多点采样样品，应同时报告“光谱点级”结果和“样品级”结果。样品级结果更接近监管决策，应作为主要评价对象。

4.3　评价指标与计算公式

评价应在样品实体层完成，并为比例指标给出置信区间(表4)。对存在含量或技术边界的任务，可先定义筛查目标浓度(STC)，再在独立验证集中选择截止值，使STC附近的假阴性风险满足预设要求。EU 2021/808在食品动物源残留筛查中要求经验证的方法假符合率(β误差)不高于5%，疑似不符合结果还需由确证方法确认[35]。这一数值仅适用于该法规规定的对象和验证条件；本文借鉴的是“先规定可接受错误，再确定筛查界限”的方法逻辑。若分类器输出概率，还需用Brier分数、期望校准误差(ECE)或可靠性曲线检查校准，避免将未经校准的分类分数解释为风险概率[36]。

表4　便携式LIBS筛查方法验证指标

Table 4　Validation metrics for portable LIBS screening methods

指标	公式	关注问题	解释
灵敏度	TP/(TP+FN)	阳性发现	阳性样品被发现为C或预设阳性线索的比例
特异度	TN/(TN+FP)	阴性排除	阴性样品被判为A的比例
假阳性率	FP/(TN+FP)	查验资源	阴性样品被错误升级的比例
假阴性率(β)	FN/(TP+FN)	漏报风险	阳性样品被错误判为A的比例；报告单侧95%置信上限
不可判定率	U/N	方法边界	因质控、代表性或域外状态不能判定的比例
适用域覆盖率	$1-U/N$	可用性	在既定场景中能够进入A/B/C判别的样品比例
平衡准确率	(灵敏度＋特异度)/2	类别不平衡	避免多数类主导总体准确率
样品级一致率	一致样品数/复测样品数	重复性	多点、多次测量后结论一致程度
外部测试性能	在独立批次计算上述指标	泛化能力	新来源、新时间或新口岸样品上的表现
概率校准	Brier分数、期望校准误差(ECE)	分数可信度	模型概率与实际发生频率的一致程度
Kappa系数或一致性系数	按分类一致性计算	人员/仪器差异	跨人员、设备或口岸的一致程度

注：TP(True Positive)为经参比方法确认的阳性样品被正确识别为预设阳性筛查线索的样品数；TN(True Negative)为经参比方法确认的阴性样品被正确判定为A类的样品数；FP(False Positive)为阴性样品被错误升级为预设阳性筛查线索的样品数；FN(False Negative)为阳性样品被错误判定为A类的样品数；U为不可判定(Undetermined)样品数；N为验证样品总数；ECE(Expected Calibration Error)为期望校准误差。

性能接受准则应在验证前依据场景风险预设。高后果任务应以灵敏度和假阴性率的单侧95%置信限为主要指标，高通量任务应同时约束假阳性率和U率；类别不平衡时不应以总体准确率作为唯一准则。若外部测试、跨仪器或跨口岸结果低于预设要求，应暂停对应模型并调查样品分布、仪器漂移和阈值校准，不得以事后调整阈值替代再验证。

4.4　质量控制样与复测规则

现场质控应覆盖空白样、波长与强度检查、基体匹配样和重复样。初始验证阶段可在每批开始和结束测量空白及质控样，并在环境显著变化、仪器重启、更换气瓶或维修后追加；批内插入频次应由漂移实验结果、单批时长和漏检后果共同确定。积累足够数量的独立稳定批次后，可依据质控结果分布、允许误报率和漂移检出能力建立控制图。质控超限时暂停样品判别，界定受影响批次并调查原因；重复测量不能替代对失控状态的处理。

异常规则应在模型训练和外部测试之前登记，至少覆盖饱和、局部信号质量、总谱强度、连续背景、波长漂移、适用域距离和有效点数。每条规则均需说明阈值来源于哪组空白、质控或域外样品，以及触发后如何形成原因码和样品级处置。光谱排除后仍应保存原始文件并报告排除比例；剩余点位不足时结果转为U。

5　标准化路径与确证反馈

5.1　样品库和模型库建设

便携式LIBS标准化的基础在于样品库。样品库应记录样品名称、来源、批次、形态、基体、表面状态、目标元素或材料类别、实验室确证方法、确证结果、照片和保存条件。对矿物、金属、塑料和复合材料，应分别建立基体匹配子库。模型库应与样品库同步更新和管理，记录训练样品范围、光谱采集参数、预处理流程、变量选择方法、算法参数、阈值设定、验证结果及适用范围。模型的每次更新均应保留版本号和变更说明。

样品库建设还应考虑边界样和干扰样。仅收集“典型阳性”和“典型阴性”样品会使模型在真实口岸场景中表现过度乐观。边界样有助于确定筛查阈值，干扰样有助于评估现场鲁棒性。对涉及敏感物项的样品，可在内部库中保留完整信息，而在公开论文或标准文本中仅描述样品类型和验证设计。

5.2 采集规范与现场质控

现场采集规范应覆盖仪器启动检查、激光安全、样品固定、检测位置选择、表面处理、预烧蚀、累积脉冲数、重复点数、环境记录及数据命名规则。不同场景可设置不同采样策略：均匀金属块材可采用少量多点采样策略；粉体和颗粒样品应优先压实、混匀或采用代表性取样方法；涂层和复合材料应区分表面层与本体层；不可破坏样品应降低结论强度并记录检测限制。

方法文件应明确日常检查的质控材料、监测量和失控后的处置，并把具体频次与控制限引用到4.4节所述的验证记录。稳定的金属或玻璃质控样可用于检查波长和相对强度，基体匹配质控样用于观察分类或定量输出结果。出现持续漂移时，应暂停受影响场景，完成原因调查后再决定进行响应校正、模型转移或重新校准。

5.3 模型转移、再验证与确证反馈

跨设备部署时，模型转移应作为独立的验证任务。谱线分箱、响应校正、共同转移样品或重新校准可降低部分仪器差异[22-23]，但目标仪器仍需用独立样品评价样品级性能与不可判定率。新增样品类型、仪器维修、更换关键部件、采集参数改变或外部测试性能下降，均应触发变更评估程序；仅当评估表明原验证结论仍适用时，模型版本才可继续使用。

图2表示确证结果的反馈路径。现场误报、漏报、不可判定及确证不一致的样品先进入原因分析；经样品身份与参比结果核实后，方可作为样品库补充或模型修订的候选数据使用。

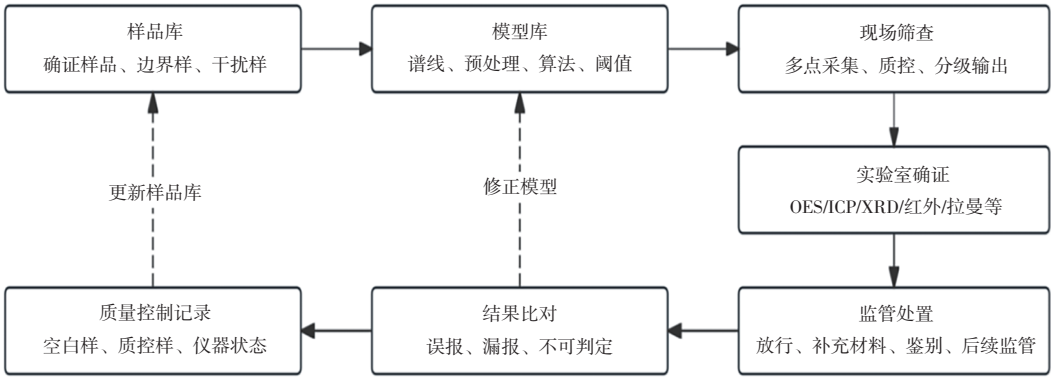


图2 样品库－模型库－现场筛查－实验室确证－监管处置的结果反馈路径

Figure 2 Feedback pathway linking sample libraries, model libraries, on-site screening, laboratory confirmation and regulatory disposition.

5.4 与现有标准规范的比较及文件结构

GB/T 38257—2019提供了LIBS的一般技术基础[24]，但其适用内容未专门覆盖口岸异质样品、模型适用域和风险分流。国际文件多以具体对象和任务来限定方法：ASTM D8182-25针对润滑体系磨屑的LIBS合金分类与尺寸测定[37]，MSS SP-137—2025将LIBS与光学发射和XRF并列用于金属管路部件的材料识别[38]。这些标准说明LIBS可以在明确材料库和决策目的下形成规范方法，其适用范围并不延伸至口岸多基体筛查。

跨领域规范提供了验证和处置方面的参照。EU 2021/808将筛查目标、β误差和疑似结果确证联系起来[35]；IEC 62321-3-1：2026对电子电气产品的XRF筛查区分低于限值、高于限值及不确定区，并保持总Br、总Cl等元素筛查与化合物确证之间的边界[39]；EPA Method 6200要求现场XRF围绕项目数据质量目标设置基体匹配质控，并评价实验室可比性[40]。这些文件支持预设错误要求、保留灰区与不可判定状态、采用项目特异质控并安排确证。各文件的数值限值仍仅适用于原对象。

针对现有文件尚未同时解决的问题，本文以基体、现场问题及确证终点界定场景，用A/B/C/U承接有效结果、边界证据及不可判定状态，并要求原始光谱、模型版本与确证结果能够相互对应。跨仪器、跨人员和跨口岸评价被列为部署前的独立验证内容。这些条目用于组织后续的方法确认，不表示已达到上述标准的性能要求。表5列出了建议的方法文件内容，表6比较了各文件的适用对象与可借鉴机制。

表5　便携式LIBS口岸现场筛查标准化文件建议结构

Table 5　Suggested structure of a standardized method document for portable LIBS screening at ports

文件部分	主要内容	关键控制点
适用范围	样品类型、筛查目标、确证终点及非适用情形	明确筛查边界与基体子场景
仪器与安全	激光等级、光谱范围/分辨率、能量及光斑	安全、设备编号及参数可比性
样品与质控材料	样品库、空白样、质控样和转移样	基体匹配样、边界样和可追溯来源
光谱采集	表面处理、测点数、脉冲数、气氛和烧蚀坑记录	多点代表性与参数固定
数据处理	背景扣除、归一化、变量选择和算法	原始光谱、代码/模型版本可追溯
适用域与异常规则	信噪比、饱和、漂移、T^2/Q统计量和域外距离	规则预登记；触发后给出U级及原因码
筛查分级	采集质量与适用域检查、A/B/C/U分级	阈值、灰区、原因码和后续处置
方法验证	错误率、U级率、校准、外部验证和迁移测试	样品实体划分与置信区间评估
补充信息核对	申报资料、用途、图像和现场备注	与光谱结果分列记录；冲突时转人工复核
结果报告	光谱、模型、质控结果、照片、人员和单证关联	记录完整，支持复核
确证反馈	确证差异、漂移监测、再验证和停用机制	防止模型外推与版本失控

表6　现有筛查规范与本文方案的比较

Table 6　Comparison of existing screening standards and guidance with the proposed approach

文件	对象与技术	可借鉴机制	本文方案补充的内容
GB/T 38257—2019[24]	通用LIBS方法	仪器、采集和分析的一般技术基础	口岸异质基体、模型适用域、A/B/C/U分级与确证结果关联
ASTM D8182-25[37]	磨屑LIBS合金分类与尺寸测定	对象限定、材料库和任务特异验证	从单一磨屑任务扩展到多基体风险分流与样品代表性评估
MSS SP-137—2025[38]	金属部件PMI；OES/XRF/LIBS	技术选择、材料识别和记录要求	将技术属性线索与口岸法律/处置判断分层处理
EU 2021/808[35]	食品动物源残留筛查	STC、β误差、疑似结果确证	按口岸场景预设错误率要求；5%仅作为该法规条件下的示例
IEC 62321-3-1：2026[39]	电子电气产品XRF总元素筛查	低/高/不确定区及元素总量-化合物确证分离	以B/U级承接灰区与域外状态，并与实验室确证衔接
EPA method 6200[40]	土壤/沉积物现场XRF	项目数据质量目标、基体质控和确证可比性	跨仪器、跨人员和跨口岸验证及确证结果关联

6　典型应用方向与技术边界

6.1　金属、合金与关键矿产筛查

金属和关键矿产适合优先开展场景验证，但两者的采样问题不同。金属块材可依据主量合金元素和部分轻元素筛查牌号族，钢中碳分析还要求与光谱范围、气氛和标准样品相匹配[14]；涂层、氧化皮和局部热处理会使表层结果偏离本体。矿物和粉体可借助Li、Be、Rb、Cs等元素组合提示含锂相或伴生元素[9, 11, 18]，其主要限制来自粒度、含水率、矿物嵌布和取样代表性。前者需要表层/本体区分，后者需要多点或代表性制样，实验室确证终点也分别对应材料牌号、元素定量或矿物学组成。

6.2　塑料、电子电气废物与含卤材料筛查

塑料和电子电气废物同时含有聚合物、填料、颜料和阻燃体系。LIBS适合观察Br、Sb、P、Ti、Ca、Ba等元素分布，红外或拉曼用于确认聚合物和分子结构。Cacho等[16]的分选原型依据特定电子废物来源中的总Br进行物料分流；这一终点与口岸复合制品中的阻燃剂鉴别不同。直接卤素原子线或CaF/CaBr分子发射还受光谱范围、Ca来源和等离子体条件制约[33-34]。因此，总Br或总Cl线索可触发补充检测，但具体化合物及合规结论需由相应实验室方法给出[39]。

6.3　光谱结果与申报资料的联合复核

LIBS结果应与申报品名、货物用途、许可证件、包装标签和现场照片联合复核，但这些信息回答的问题不同。光谱描述材料的元素组成或类别特征，单证和用途信息提供监管语境，法律程序另有独立依据。各来源信息宜分列记录其时间、版本和缺失状态；信息相互矛盾时，应转入人工复核、补充检测或实验室确证。

在缺少带确证结局的训练数据时，将光谱、历史风险、图像和单证压缩为统一风险分数缺乏可验证的权重依据，且易掩盖缺失信息。若未来积累了足够数据，可另行研究多源融合模型，并按时间和口岸划

分外部测试集，报告缺失信息处理方式及校准误差。当前方法文件仅需规定资料关联、冲突处置和人工复核记录。

7 风险控制、合规边界与实施条件

LIBS报告应限于元素组成、材料类别、样品级结果及已识别的不确定性。物项是否属于管制清单范围，仍需结合清单条目、许可证、用途信息、实验室确证及必要的专家鉴别。公开报告可采用“在规定场景内发现或未发现预设技术线索”等表述，并注明适用基体、仪器和检测能力。

人员能力是方法性能的重要组成部分。采集人员需掌握激光安全、样品固定、点位选择及表面处理；审核人员需能够识别异常谱、适用域及分级依据；方法维护人员负责质控图、模型版本和再验证。授权宜基于盲样测试和实际操作考核，并通过周期性复核予以维持；当跨人员性能不满足预设一致性要求时，应限制相应场景的使用。

C类、持续B类和关键U类样品应按预设路径取样和确证，确证结果应与现场点位、原始光谱及模型版本一一对应。误报、漏报及域外样品可进入样品库变更评估；仅在样品身份和参比结果核实、并完成独立再验证后，相关数据才用于模型修订。

公开研究可报告方法逻辑、验证设计、误差指标及一般化场景；具体敏感物项、执法细节及可识别贸易数据应在授权环境中管理。内部样品和模型仍需保留来源、访问权限及版本记录，以便在性能异常时追溯所用数据和规则。

8 局限性与后续研究

本文为问题导向的叙述性应用综述和方法设计分析，未进行穷尽检索及偏倚量化，也未开展口岸实地调研、新增实验及专家共识研究。现有证据主要来自特定矿物、已知合金库及来源相对稳定的废塑料，尚不足以估计未知贸易样品在多设备、多人员条件下的样品级错误率。A/B/C/U分类及其处置含义属于作者提出的应用方案。

文中保留的5～6 mJ、约100 μm、1～12个位置、约0.6 mJ以及5% β误差等数值，均在相邻语句中限定于原文献的仪器、样品或法规条件[14, 28, 35]。连续饱和像元数、固定半峰全宽比例、SNR切点、强度或残差分位数、稳健z值、通用点位数及质控频次缺少稿内参考文献的直接支持，本文未将其列为确定性要求。后续研究需以经实验室确证的阳性、阴性、边界、干扰及域外样品开展前瞻性样品级验证，并分别评价跨仪器、跨人员和跨口岸性能。

9 结论

现有研究表明便携式LIBS在含锂矿物、已知合金和特定废塑料中获取元素组成或材料类别信息。不同研究的仪器范围、气氛、样品库和参比方法差异较大，已有性能数据因而仅适用于各自实验条件。对口岸未知货物，较稳妥的用途是发现需复测或确证的技术线索，并保留无法判断的样品。

常规应用前应先限定样品基体和筛查终点，再以样品实体划分训练、内部验证和外部测试，预设可接受错误，并验证采样代表性、异常规则、跨设备差异和实验室确证路径。A/B/C/U分类有助于将边界证据和测量失效显式纳入处置流程，但各类阈值、采样点位数与质控频次仍需由场景数据确定。只有目标设备和目标口岸的独立验证结果达到预设要求，相关模型才具备部署依据。

参考文献

[1] 中华人民共和国国务院. 中华人民共和国两用物项出口管制条例：国务院令第792号[EB/OL].(2024-09-30)[2026-08-14]. https://aqygzj.mofcom.gov.cn/flzc/fg/art/2024/art_94746fc2d7f24462b9ea7fe13e747718.html.
State Council of the People's Republic of China. Regulations of the People's Republic of China on export control of dual-use items: State Council Decree No. 792 [EB/OL].(2024-09-30)[2026-08-14]. https://aqygzj.mofcom.gov.cn/flzc/fg/art/2024/art_94746fc2d7f24462b9ea7fe13e747718.html.

[2] 商务部，海关总署. 商务部 海关总署公布 2026年度《两用物项和技术进出口许可证管理目录》：商务部 海关总署2025年第91号公告[EB/OL].(2025-12-31)[2026-08-14]. https://aqygzj.mofcom.gov.cn/qdml/art/2025/art_7c31035e701f4ed79b664a118d218367.html.
Ministry of Commerce, General Administration of Customs of the People's Republic of China. Announcement on issuing the 2026 catalogue for the administration of import and export licensing of dual-use items and technologies: announcement No. 91 of 2025 [EB/OL].(2025-12-31)[2026-08-14]. https://aqygzj.mofcom.gov.cn/qdml/art/2025/art_7c31035e701f4ed79b664a118d218367.html.

[3] Hahn D W, Omenetto N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part Ⅰ: review of basic diagnostics

and plasma：particle interactions：still-challenging issues within the analytical plasma community[J]. Applied Spectroscopy，2010，64(12)：335A-336A.

[4] Hahn D W，Omenetto N. 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.

[5] Senesi G S，Harmon R S，Hark R R. Field-portable and handheld laser-induced breakdown spectroscopy：historical review，current status and future prospects[J]. Spectrochimica Acta Part B：Atomic Spectroscopy，2021，175：106013. DOI：10. 1016/j. sab. 2020. 106013.

[6] 曾庆东，袁梦恬，朱志恒，等. 便携式激光诱导击穿光谱最新研究进展[J]. 中国光学，2021，14(3)：470-486.
Zeng Qingdong，Yuan Mengtian，Zhu Zhiheng，et al. Research progress on portable laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Optics，2021，14(3)：470-486.

[7] Gaudiuso R，Dell′Aglio M，De Pascale O，et al. Laser induced breakdown spectroscopy for elemental analysis in environmental，cultural heritage and space applications：a review of methods and results[J]. Sensors，2010，10(8)：7434-7468.

[8] 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. DOI：10. 1016/j. trac. 2022. 116859.

[9] Harmon R S. Laser-induced breakdown spectroscopy in mineral exploration and ore processing[J]. Minerals，2024，14(7)：731. DOI：10. 3390/min14070731.

[10] Pedarnig J D，Trautner S，Grünberger S，et al. Review of element analysis of industrial materials by in-line laser：induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. Applied Sciences，2021，11(19)：9274. DOI：10. 3390/app11199274.

[11] Fabre C，Ourti N E，Ballouard C，et al. Handheld LIBS analysis for in situ quantification of Li and detection of the trace elements (Be，Rb and Cs) [J]. Journal of Geochemical Exploration，2022，236：106979. DOI：10. 1016/j. gexplo. 2022. 106979.

[12] Lawley C J M，Somers A M，Kjarsgaard B A. Rapid geochemical imaging of rocks and minerals with handheld laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. Journal of Geochemical Exploration，2021，222：106694. DOI：10. 1016/j. gexplo. 2020. 106694.

[13] Harmon R S，Shughrue K M，Remus J J，et al. Can the provenance of the conflict minerals columbite and tantalite be ascertained by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry，2011，400(10)：3377-3382.

[14] Sturm V，Erben B，Fleige R，et al. Carbon analysis of steel using compact spectrometer and passively Q-switched laser for laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Optics Express，2019，27(25)：36855. DOI：10. 1364/oe. 27. 036855.

[15] Díaz-Romero D，Van den Eynde S，Zaplana I，et al. Classification of aluminum scrap by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) and RGB+D image fusion using deep learning approaches[J]. Resources，Conservation and Recycling，2023，190：106865. DOI：10. 1016/j. resconrec. 2023. 106865.

[16] Cacho Í，Uria I，España P，et al. Laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate data analysis applied to in-line sorting of brominated plastics from waste electric and electronic equipment[J]. Journal of Polymers and the Environment，2025，33(1)：449-461.

[17] Zhang Ning，Ou Tianxue，Wang Meng，et al. A brief review of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Frontiers in Physics，2022，10：887171. DOI：10. 3389/fphy. 2022. 887171.

[18] Ytsma C R，Knudson C A，Dyar M D，et al. Accuracies and detection limits of major，minor，and trace element quantification in rocks by portable laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B：Atomic Spectroscopy，2020，171：105946. DOI：10. 1016/j. sab. 2020. 105946.

[19] Liu Ke，Tian Di，Li Chang，et al. A review of laser-induced breakdown spectroscopy for plastic analysis[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry，2019，110：327-334.

[20] Zhang Tianlong，Tang Hongsheng，Li Hua. Chemometrics in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Chemometrics，2018，32(11)：e2983. DOI：10. 1002/cem. 2983.

[21] Hao Zhongqi，Liu Ke，Lian Qianlin，et al. Machine learning in laser-induced breakdown spectroscopy：a review[J]. Frontiers of Physics，2024，19(6)：62501. DOI：10. 1007/s11467-024-1427-2.

[22] Malli B，Birlutiu A，Natschläger T. Standard-free calibration transfer：an evaluation of different techniques[J]. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems，2017，161：49-60.

[23] Lepore K H，Dyar M D，Ytsma C R. Sharing calibration information among laser-induced breakdown spectroscopy instruments using spectral line binning and calibration transfer[J]. Spectrochimica Acta Part B：Atomic Spectroscopy，2024，211：106839. DOI：10. 1016/

j. sab. 2023. 106839.

[24] GB/T 38257—2019 激光诱导击穿光谱法[S]. GB/T 38257—2019 Laser-induced breakdown spectroscopy[S].

[25] Fabre C. Advances in laser-induced breakdown spectroscopy analysis for geology: a critical review[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2020, 166: 105799. DOI: 10. 1016/j. sab. 2020. 105799.

[26] Rezaei F, Cristoforetti G, Tognoni E, et al. A review of the current analytical approaches for evaluating, compensating and exploiting self-absorption in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2020, 169: 105878. DOI: 10. 1016/j. sab. 2020. 105878.

[27] Wang Zhe, Li Lizhi, West L, et al. A spectrum standardization approach for laser-induced breakdown spectroscopy measurements[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 68: 58-64.

[28] Jatteau M, Cauzid J, Fabre C, et al. Portable analyses of strategic metal-rich minerals using pXRF and pLIBS: methodology and database development[J]. Data, 2025, 10(2): 12. DOI: 10. 3390/data10020012.

[29] Erbetta N, Puebla G, Day D, et al. Direct determination of lithium in brine samples using handheld LIBS without sample treatment: sample introduction by venturi system[J]. Analytical Methods, 2024, 16(43): 7311-7318.

[30] Raneri S, Palleschi V, Poggialini F, et al. Fast quantification of lithium concentration in non-compliant materials using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Sciences, 2025, 15(17): 9583. DOI: 10. 3390/app15179583.

[31] Ma Fei, Mao Xianglei, Zorba V, et al. Combination of high-resolution laser-induced breakdown spectroscopy and least square method for reducing soil carbon overestimation due to iron interference[J]. Geoderma, 2021, 385: 114881. DOI: 10. 1016/j. geoderma. 2020. 114881.

[32] Lednev V N, Dormidonov A E, Sdvizhenskii P A, et al. Compact diode-pumped Nd: YAG laser for remote analysis of low-alloy steels by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33(2): 294-303.

[33] Xu Fanghao, Ma Shixiang, Zhao Chunjiang, et al. Application of molecular emissions in laser-induced breakdown spectroscopy: a review[J]. Frontiers in Physics, 2022, 10: 821528. DOI: 10. 3389/fphy. 2022. 821528.

[34] Wakil M A, Alwahabi Z T. Quantitative fluorine and bromine detection under ambient conditions via molecular emission[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35(11): 2620-2626.

[35] Commission implementing regulation (EU) 2021/808 of 22 March 2021 on the performance of analytical methods for residues of pharmacologically active substances used in food-producing animals and on the interpretation of results as well as on the methods to be used for sampling[S/OL]. [2026-07-07] https: //eur-lex. europa. eu/legal-content/EN/TXT/uri=CELEX: 32021R0808.

[36] Silva Filho T, Song Hao, Perello-Nieto M, et al. Classifier calibration: a survey on how to assess and improve predicted class probabilities[J]. Machine Learning, 2023, 112(9): 3211-3260.

[37] ASTM D8182-25 standard test method for alloy classification of wear debris using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[S].

[38] MSS SP-137—2025 Quality standard for positive material identification of metal valves, flanges, fittings, and other piping components[S].

[39] IEC 62321-3-1: 2026 Determination of certain substances in electrotechnical products-Part 3-1: screening-lead, mercury, cadmium, total chromium, total bromine, total phosphorus, total chlorine, total tin and total antimony content by X-ray fluorescence spectrometry[S].

[40] SW-846 Test method 6200: field portable X-ray fluorescence spectrometry for the determination of elemental concentrations in soil and sediment[S/OL]. [2026-07-07] https: //www. epa. gov/hw-sw846/sw-846-test-method-6200-field-portable-x-ray-fluorescence-spectrometry-determination.

Application of Portable Laser-induced Breakdown Spectroscopy in Rapid Screening at Ports

Song Baoliang[1], Wei Qiong[2], Liu Shumin[3], Yu Haijun[3], Feng Junli[1*]

(*1. Industrial Products Testing Center, Shenzhen Customs, Shenzhen, Guangdong 518067, China;*
2. GEM Co., Ltd., Shenzhen, Guangdong 518101, China;
3. Guangdong Brunp Recycling Technology Co., Ltd., Foshan, Guangdong 528137, China)

Abstract　Port inspection deals with heterogeneous goods within short decision windows, so field measurements must yield technical clues that can be reviewed and confirmed. This paper presents a problem-oriented narrative review of portable laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), focusing on its analytical limits, validation requirements and connection to laboratory confirmation. Published studies on lithium-bearing minerals, metals and alloys, and brominated waste plastics are compared with respect to instrument conditions, sample scope, reference methods and validation design. Specific examples include Li Ⅰ lines at 670.8, 610.4 and 812.6 nm; the overlap of C Ⅰ 247.856 1 nm with Fe Ⅱ 247.857 2 nm; C Ⅰ 193.09 nm for steel under suitable ultraviolet and argon conditions; and CaF/CaBr molecular emission. The review also examines matrix effects, multi-point sampling, invalid-spectrum rules, model transfer and sample-level performance metrics. Four field outcomes (A/B/C/U) are used to distinguish low-risk clues, borderline findings, positive screening clues and indeterminate measurements, each linked to an appropriate follow-up action. Existing evidence supports technical triage in defined matrices, but universal point counts, quality-control frequencies and decision thresholds require prospective, matrix-matched validation across instruments, operators and ports.

Keywords　laser-induced breakdown spectroscopy; portable instrument; port inspection; suspected risk items; rapid screening; method validation; quality control

HIGHLIGHTS

1) Evidence from minerals, metals and plastics is compared with explicit limits on transfer to port samples.
2) Line interference, sampling design and quality-control thresholds are treated as validation questions.
3) A/B/C/U field outcomes are linked to follow-up testing and laboratory confirmation.