

# 利用蒙脱石富集实现水中痕量铜元素的 激光诱导击穿光谱测量

吴青峰 郝东元 石俊 黄达 陈善俊 熊艳 王阳恩

长江大学物理与光电工程学院, 湖北 荆州 434023

**摘要** 为了实现激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对自然水体中痕量 Cu 元素的快速检测,实验以蒙脱石粉末为吸附基底,富集溶液中的 Cu 元素后进行 LIBS 测量。分析样品的发射光谱特性后确定了 324.7 nm 特征谱线为 Cu 的分析线;基于不同参数条件下分析谱线的强度和信噪比,得出最佳激光光斑尺寸为 100  $\mu\text{m}$ ,最优激光能量为 45.9 mJ,最佳延迟时间为 3  $\mu\text{s}$ 。在最佳实验参数条件下,建立了水体中 Cu 元素的定标曲线,拟合结果显示,线性相关系数为 0.996,检测限达到 0.03 mg/L。利用该方法对不同地点采集的水样进行检测,所测结果与电感耦合等离子原子发射光谱法测量结果一致,表明该方法可用于自然水体中 Cu 元素的测量。

**关键词** 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 重金属检测; 蒙脱石; 富集

**中图分类号** TN249 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP53.113003

## Measurement of Trace Copper in Water by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using Montmorillonite Substrate

Wu Qingfeng Hao Dongyuan Shi Jun Huang Da  
Chen Shanjun Xiong Yan Wang Yang'en

*School of Physics and Optoelectronic Engineering, Yangtze University, Jingzhou, Hubei 434023, China*

**Abstract** In order to achieve rapid and highly sensitive detection of copper in natural water by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), the water samples were analyzed by LIBS after copper therein was enriched by montmorillonite substrate. According to the emission spectral characteristics of copper enriched on the solid substrate, the characteristic spectral line of copper at 324.7 nm was chosen as the analytical line of copper. Measurements of the intensity and signal to noise ratio of the analytical line in different parameter occasions show that the optimal laser spot size is 100  $\mu\text{m}$ , the optimal pulse laser energy was 45.9 mJ, and the optimal delay time is 3  $\mu\text{s}$ . Under the optimized experimental conditions, the calibration curve of copper was established. The linear correlation coefficient with 0.996 indicates a good linear relationship between the copper concentration in water and the intensity of the analytical line. The detection limit for copper in water reached 0.03 mg/L. Furthermore, the method was used to determine the copper concentration in water samples collected from different sites. The measurement results are consistent with those measured by the inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry, indicating that the method can be applied in the measurement of trace copper in natural water.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; heavy metal detection; montmorillonite; enrichment

**OCIS codes** 300.6365; 300.6210

## 1 引言

水是人类赖以生存和发展的不可替代的自然资源。随着我国工农业的发展和城市化进程的不断加快,

**收稿日期:** 2016-07-28; **收到修改稿日期:** 2016-08-10; **网络出版日期:** 2016-10-28

**基金项目:** 国家自然科学基金(41403083)、湖北省教育厅科学技术研究项目(D20141305)

**作者简介:** 吴青峰(1979—),男,博士,副教授,主要从事粘土矿物材料及激光诱导击穿光谱技术应用方面的研究。

E-mail: qfwu@yangtzeu.edu.cn

大量含有重金属元素的废水、废气和固体废弃物被排放到环境中,造成了严重的水体污染。重金属不能降解,且具有生物累积性,可通过食物链直接威胁人类的健康。因此,加强对水体中重金属元素的监测,掌握其污染状况,对开展水体重金属污染的治理具有十分重要的意义。

目前,对水体中重金属元素的检测主要采用电感耦合等离子体发射光谱(ICP-AES)法、电感耦合等离子体质谱(ICP-MS)法、X射线荧光光谱(XRF)法、原子吸收光谱(AAS)法等。这些方法虽然具有较高的检测精度和灵敏度,但需要对样品进行预处理,过程繁琐耗时。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种全新的物质成分分析方法,与传统的检测方法相比,具有分析速度快、对样品破坏小、无需样品预处理、可同时进行多元素实时在线分析等诸多优势,被广泛应用于材料分析<sup>[1-3]</sup>、环境污染监测<sup>[4-5]</sup>、工业控制<sup>[6-7]</sup>、生物医学<sup>[8-11]</sup>和考古<sup>[12-13]</sup>等领域。然而,将 LIBS 技术运用于液体样品中的元素分析时,却遇到了巨大的困难。激光与液面作用时产生的波动和溅射,以及水对原子辐射淬灭效应的影响,导致液体环境中激光诱导的等离子体寿命大大缩短,相应的探测灵敏度信号稳定性均明显降低。为了提高 LIBS 技术在分析液体样品时的灵敏度和稳定性,研究人员提出通过物理吸附和电化学沉积,将水相中的待测元素富集到固相基底表面,然后对该固相基底进行激光烧蚀,从而实现 LIBS 信号的探测增强。Chen 等<sup>[14]</sup>将木片直接浸入含有重金属的液体样品中,富集后进行 LIBS 检测,得到 Cu、Mn 和 Pb 的检测限分别为 0.029, 0.036, 0.074 mg/L; 修俊山等<sup>[15]</sup>利用滤纸富集溶液中的 Pb, 得到其检测限为 3.87 mg/L; Dockery 等<sup>[16]</sup>用离子交换膜对水中的 Cr 离子富集后进行 LIBS 分析,其检测限降至  $\mu\text{g/L}$  量级; 赵南京课题组以高纯石墨为富集基底,将含有重金属的溶液滴定到石墨表面,物理烘干后再进行 LIBS 分析,获得了较为理想的检测灵敏度<sup>[17-18]</sup>; Chen 等<sup>[19-20]</sup>采用电化学沉积,将溶液中的重金属离子富集到电极材料上再进行 LIBS 分析,实现了对水中重金属元素的高灵敏度测量。

总体而言,采用物理富集和电化学沉积可以大幅提升 LIBS 技术对液体样品中重金属元素的检测灵敏度,但要将其应用于自然水体样品的测量,仍存在诸多困难。电化学富集虽然具有很高的检测灵敏度,但其富集过程复杂,且容易受到自然水体中有机质和离子的干扰,难以实现快速测量; 利用木片、滤纸和聚合物膜进行物理富集,富集过程虽然相对简单,但若用富集方法检测自然水体时,结果会因样品水质的影响而产生误差。因为定标曲线在去离子水条件下建立,而自然水体的水质参数完全不同于去离子水,当固相基底被浸入自然水体样品中,其中所含有有机质、离子以及水体 pH 值均会直接影响元素在固相基底上的吸附量,进而改变待测元素的特征谱线强度,最终导致测量误差的产生。

鉴于此,本文提出以蒙脱石为基底,对水体中 Cu 元素进行富集后进行 LIBS 测量的方法,并将此方法应用于自然水体样品的检测。蒙脱石是一种 2:1 型层状硅酸盐矿物,其化学式为  $(\text{Na}, \text{Ca})_{0.33} (\text{Al}, \text{Mg})_2 (\text{Si}_4 \text{O}_{10}) (\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ , 对水体中的重金属离子具有较强的吸附能力,富集效果好。用蒙脱石进行重金属元素富集,只需将其加入液体样品中,待吸附平衡后,将悬浊液物理烘干,即可得到质地均匀、表面平整的薄片,预处理过程简单。在悬浊液烘干过程中,液体样品中的所有待测元素被均匀富集到固相基底中,避免了样品水质影响而导致的测量误差。因此,以蒙脱石为基底进行元素富集,有望提高 LIBS 检测的灵敏度和稳定性,避免样品水质对测量结果的干扰,从而实现对自然水体中痕量 Cu 元素的快速检测。

## 2 实验部分

### 2.1 实验装置

实验采用 RT100-HP 激光诱导击穿光谱仪(应用光谱公司,美国)。该仪器的激光源为调 Q 纳秒级 Nd:YAG 1064 nm 激光器,单脉冲最高能量为 51 mJ,激光脉冲宽度小于 5 ns,脉冲重复频率最大为 10 Hz。该系统具有激光脉冲能量调节功能,能进行聚焦光斑调节,聚焦点尺寸为 35~200  $\mu\text{m}$  可选。装有 CMOS 彩色相机,能进行样品表面成像。样品台能自动调节,自动 X-Y 进程,调节范围为 50 mm $\times$ 50 mm; 分辨率 1  $\mu\text{m}$ ; 自动 Z 进程,工作行程 26 mm; 分辨率 1  $\mu\text{m}$ 。配备烧蚀点引导激光,中心波长为 670 nm。采用双光栅 Czerny-Turner 光谱仪和增强型电荷耦合器件 (ICCD) 检测器对信号进行采集,内置关闸延迟和闸宽时间控制器。仪器自带 Axiom 系统软件、TureLIBS 发射光谱数据库和 LIBS 光谱分析工具。

### 2.2 水样的采集及处理

实验所采集的水样共 7 个,其中 1~4 号样品采自荆州市九龙渊护城河,该护城河有生活污水排放口,水

体受到一定污染;5、6号样品采自荆州市工业开发区附近排放污水的小河,7号样品采自荆州市八方电镀厂排放的废水。样品采集后,在4℃冰柜中静置24h,然后经0.22 μm滤膜过滤,将过滤后的水体样品用于富集实验。

### 2.3 样品制备

实验所用蒙脱石为浙江三鼎公司提供的试剂级钠蒙脱石,产品为白色粉末,纯度大于95%。称取一定量的CuSO<sub>4</sub>·5H<sub>2</sub>O固体样品(纯度大于99%),用去离子水配制成浓度为500 mg/L的母液,取一定量该母液,分别稀释为7种不同浓度的含Cu水溶液,每种浓度50 mL,Cu的质量浓度分别为0,0.5,1,2,3,4,5 mg/L。

富集过程:取1 g蒙脱石粉末加入配制的Cu溶液或采集的水样中,振荡30 min,待溶液中的Cu被蒙脱石充分吸附后,置于离心机中,以5000 r/min的转速离心10 min,再将其置于60℃环境下干燥,得到直径约为63 mm、厚度约为0.21 mm、表面光滑平整的圆形薄片,最后将此薄片用于LIBS分析。在进行光谱采集时,采样点为3×3点阵,每个点重复测量10次,重复频率1 Hz,然后取平均值。

## 3 实验结果及分析

### 3.1 Cu元素分析谱线的确定

图1为蒙脱石原样以及富集Cu元素后蒙脱石的LIBS光谱,可以看出,蒙脱石的LIBS光谱在富集前后保持了较好的稳定性,结合美国标准与技术研究院(NIST)提供的光谱数据,可以确定出现在324.7 nm和327.4 nm处的两条谱线均为Cu的特征谱线。从图1可以看出,这两条特征谱线强度较大,且受蒙脱石基底元素特征谱线的干扰较小,均可选作分析线。但考虑到324.7 nm的谱线强度明显高于327.4 nm谱线,所以实验选取324.7 nm谱线作为Cu元素的分析线,以便获得更高的分析灵敏度。

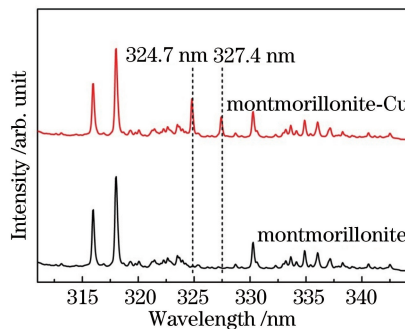


图1 蒙脱石原样及富集Cu后蒙脱石的LIBS光谱

Fig. 1 LIBS spectra of montmorillonite and complex of montmorillonite and Cu

### 3.2 实验参数优化

为获得最佳的LIBS分析结果,需要对实验参数进行优化。实验中用1 g蒙脱石对50 mL 1 mg/L的含Cu水溶液进行富集,干燥后进行LIBS分析,通过对比不同参数条件下Cu元素特征谱线强度及信噪比,对激光的聚焦光斑尺寸、激光能量和积分延迟时间进行优化。

#### 3.2.1 激光光斑尺寸的优化

激光光斑尺寸对特征谱线强度的影响主要源于以下两种机制:一方面,光斑尺寸增大会增加激光与样品的作用面积,从而增大样品烧蚀量,有利于等离子体发射光谱的增强;另一方面,在相同激光入射能量下,光斑尺寸增加会导致激光能量密度减小,从而使其诱导的等离子体发射光谱减弱。实验在激光能量为45.9 mJ,延时时间为3 μs的条件下,将激光的聚焦光斑尺寸依次调为35,45,50,70,90,100,110,150,200 μm,得到特征谱线强度与光斑尺寸之间的关系(图2)。从图2可以看出,在两种影响机制的共同作用下,Cu元素的特征谱线先随光斑尺寸的增大而增强;当光斑尺寸为100 μm时,特征谱线强度达到峰值,之后谱线强度随光斑的进一步增大而迅速减弱。因此,实验中设定最佳激光光斑尺寸为100 μm。

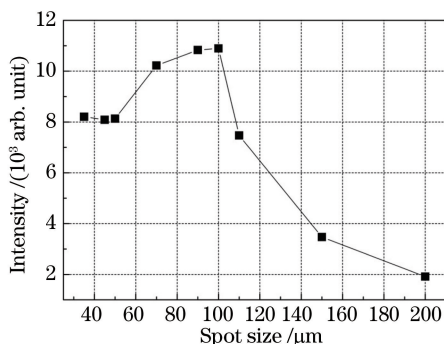


图 2 Cu 特征谱线强度随光斑尺寸的变化

Fig. 2 Intensity of characteristic spectrum of Cu at different laser spot sizes

### 3.2.2 激光能量优化

激光脉冲的能量会直接影响特征谱线的强度,因此,通过选择最佳的激光能量,可以进一步提高 LIBS 检测的灵敏度。实验中固定积分延迟时间为  $3 \mu\text{s}$ ,激光能量从  $15.3 \text{ mJ}$  逐步增加至  $51 \text{ mJ}$ ,每次增加最大激光能量的  $10\%$ ,得到谱线强度随激光能量的变化,如图 3 所示。从图 3 可以看出,当激光能量从  $15.3 \text{ mJ}$  增加到  $45.9 \text{ mJ}$  时,Cu 元素的特征谱线强度随激光能量的增加而逐步增强;在激光能量达到  $45.9 \text{ mJ}$  时,谱线强度达到峰值,当激光能量继续增加至  $51 \text{ mJ}$  时,谱线强度反而稍稍降低,因此,实验中设定激光脉冲的最佳能量为  $45.9 \text{ mJ}$ 。

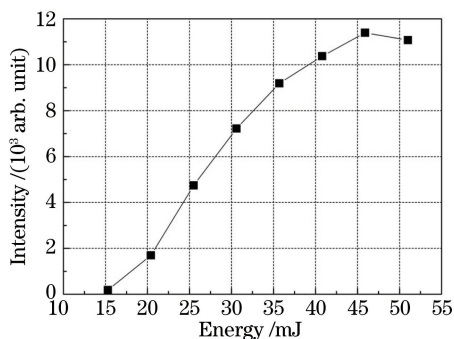


图 3 Cu 特征谱线强度随激光能量的变化

Fig. 3 Intensity of characteristic spectrum of Cu at different laser energy

### 3.2.3 延迟时间优化

激光诱导等离子体发射光谱由连续背景光谱和元素特征光谱所构成。在等离子体演化初期,连续背景辐射很强,此时特征谱线被湮没其中。随着时间的推移,连续背景谱线和特征谱线强度都迅速衰减,但特征谱线衰减相对较慢,因此通过选择适当的积分延迟时间,可以得到信噪比(SNR)更好、测量精度更高的特征谱线。实验中设定激光能量为  $45.9 \text{ mJ}$ ,固定门宽为  $3 \mu\text{s}$ ,将积分延迟时间从  $1 \mu\text{s}$  逐渐增加至  $5.5 \mu\text{s}$ ,得到 Cu 的特征谱线强度及其 SNR 随延迟时间的变化(图 4)。由图可知,随着延迟时间的增加,Cu 的特征谱线

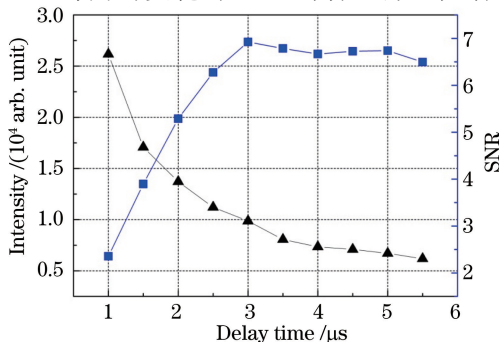


图 4 Cu 特征谱线强度及信噪比随延迟时间的变化

Fig. 4 Intensity and SNR of characteristic spectrum of Cu at different delay time

强度逐渐降低,而 SNR 先逐渐增加,达到峰值后又缓慢降低。这是因为延迟时间从 1 增加至 3  $\mu\text{s}$  时,连续背景信号迅速衰减,而 Cu 元素特征谱线衰减相对较小,因而 SNR 逐渐增大,在延时为 3  $\mu\text{s}$  时达到最大值,随着延时进一步增加,特征谱线继续减弱,且衰减速度快于背景信号,因而 SNR 又逐渐减小。综合考虑特征谱线强度及其信噪比,确定 Cu 元素探测的最佳积分延时为 3  $\mu\text{s}$ 。

### 3.3 定标曲线及检测限

在上述最佳实验参数条件下,利用蒙脱石对 0,0.5,1,2,3,4,5 mg/L 的 7 个含 Cu 样品富集后进行 LIBS 检测,建立定标曲线。曲线以 Cu 元素的质量浓度为横坐标,特征谱线强度为纵坐标,拟合结果如图 5 所示。由图可以看出,在实验浓度范围内,Cu 的特征谱线强度与浓度之间满足线性关系,其相关系数  $R^2$  达到 0.996。

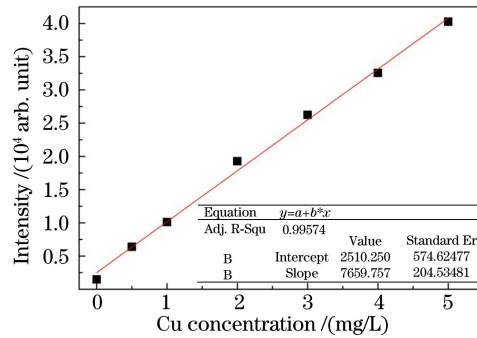


图 5 水体中 Cu 的定标曲线

Fig. 5 Calibration curve of Cu in water

检测限的计算公式为

$$C_L = \frac{kS_b}{M}, \quad (1)$$

式中  $k=3$ ,  $S_b$  为背景信号的标准偏差,  $M$  为定标曲线的斜率。根据拟合结果,得到  $M=7659.76$ ,同时根据空白样品的 LIBS 光谱数据,计算得  $S_b=77.2$ ,从而得出水体中 Cu 的检测限  $C_L=0.03$  mg/L。与 LIBS 技术直接检测液体中的 Cu 元素相比,该检测限降低了 3 个数量级<sup>[21]</sup>。

### 3.4 自然水体样品中 Cu 元素的检测

利用蒙脱石对采集的水样富集后进行 LIBS 检测,结果显示,在 7 个样品中,只在采自八方电镀厂的 7 号水样中检测到较明显的 Cu 的特征谱线(图 6)。通过对比蒙脱石富集前后的 LIBS 光谱可以发现,出现在 315.8,317.9,344.1 nm 处的背景峰在富集后明显减弱,可能是由于污水中的有机质被蒙脱石吸附后,覆盖在其表面,从而影响了峰的强度;而出现在 330.4 nm 处的背景峰却大大增强,可能是由于 7 号样品中含有与该特征峰对应的元素被吸附到蒙脱石表面,从而导致该峰强度的增大;另外可以看出,在 324.7 nm 附近的背景光谱在富集前后变化不明显,基本保持稳定,从而保证了 Cu 元素测量的准确性。通过定标曲线计算,得到 7 号样品中 Cu 的含量如表 1 所示。可以看出,5 次测量的平均值与 ICP-AES 的测量结果较为吻合,表明该方法的测量精度较高,可用于自然水体样品中痕量 Cu 元素的检测。

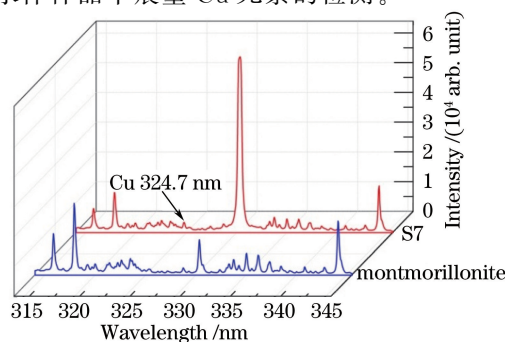


图 6 污水样品的 LIBS 光谱

Fig. 6 LIBS spectra of polluted water sample

表1 自然水体样品中 Cu 含量的测量结果  
Table 1 Measurement results of Cu content in natural water samples

Sample	Cu content /(mg/L)					Average /(mg/L)	Result by ICP-AES /(mg/L)
	1	2	3	4	5		
S7	0.071	0.057	0.037	0.051	0.068	0.057	0.06
S1-S6	ND	ND	ND	ND	ND	ND	<0.01

ND: not detected.

## 4 结 论

以蒙脱石为吸附基底,将水相中的 Cu 元素富集到基底表面后,再进行 LIBS 检测,避免了 LIBS 技术直接用于液体样品检测时的多种缺陷。研究表明,在最佳实验参数条件下,该方法对溶液中 Cu 元素的检测限达到 0.03 mg/L,相比于 LIBS 技术直接测量水体中 Cu 元素,该检测限降低了 3 个数量级。同时,该方法有效避免了样品水质对测量结果的干扰,实现了对污水样品中痕量 Cu 的直接测量,检测结果与 ICP-AES 的测量值基本吻合,表明该方法可用于自然水体中 Cu 元素的检测,具有一定的应用前景。

## 参 考 文 献

- 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.
- Labutin T A, Popov A M, Zaytsev S M, *et al.* Determination of chlorine, sulfur and carbon in reinforced concrete structures by double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 99: 94-100.
- de Lucia F C, Gottfried J L, Munson C A, *et al.* Multivariate analysis of standoff laser-induced breakdown spectroscopy spectra for classification of explosive-containing residues[J]. Applied Optics, 2008, 47(31): G112-G121.
- Wu Wentao, Mao Xiaohong, Zhao Huafeng, *et al.* Quantitative determination of trace heavy metals in polluted soil by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(2): 452-455.  
吴文韬, 马晓红, 赵华凤, 等. 激光诱导击穿光谱定量检测土壤微量重金属方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(2): 452-455.
- Rai N K, Rai A K. LIBS— an efficient approach for the determination of Cr in industrial wastewater[J]. Journal of Hazardous Materials, 2008, 150(3): 835-838.
- Noll R, Bette H, Brysch A, *et al.* Laser-induced breakdown spectrometry— applications for production control and quality assurance in the steel industry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 637-649.
- Alvira F C, Orzi D J O, Bilmes G M. Surface treatment analyses of car bearings by using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 2009, 63(2): 192-198.
- Singh V K, Singh V, Rai A K, *et al.* Quantitative analysis of gallstones using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Optics, 2008, 47(31): G38-G47.
- Samek O, Beddows D C S, Telle H H, *et al.* Quantitative analysis of trace metal accumulation in teeth using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Physics A, 1999, 69(S1): S179-S182.
- Anzano J, Bonilla B, Montull-lbor B, *et al.* Rapid characterization of analgesic pills by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. Medicinal Chemistry Research, 2009, 18: 656-664.
- St-Onge L, Archambault J F, Kwong E, *et al.* Rapid quantitative analysis of magnesium stearate in tablets using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Pharmacy & Pharmaceutical Science, 2005, 8(2): 272-288.
- Müller K, Stege H. Evaluation of the analytical potential of laser-induced breakdown spectrometry (LIBS) for the analysis of historical glasses[J]. Archaeometry, 2003, 45(3): 421-433.
- Anglos D. Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology[J]. Applied Spectroscopy, 2001, 55(6): 186A-205A.

- 14 Chen Z J, Li H K, Liu M, *et al.* Fast and sensitive trace metal analysis in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using wood slice substrates[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(1): 64-68.
- 15 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, 候华明, 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.
- 16 Dockery C R, Pender J E, Goode S R, *et al.* Speciation of chromium via laser-induced breakdown spectroscopy of ion exchange polymer membranes[J]. *Applied Spectroscopy*, 2005, 59(2): 252-257.
- 17 Shi Huan, Zhao Nanjing, Wang Chunlong, *et al.* Study on measurement of trace heavy metal Ni in water by laser-induced breakdown spectroscopy technique[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(1): 25-28.  
石 焕, 赵南京, 王春龙, 等. 水体痕量重金属 Ni 的激光诱导击穿光谱测量研究 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(1): 25-28.
- 18 Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.* Enrichment of trace lead in water with graphite and measurement by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(11): 1115002.  
王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 石墨富集方式下水中痕量元素铅的激光诱导击穿光谱测量 [J]. *中国激光*, 2011, 38(11): 1115002.
- 19 Chen Z J, Li H K, Zhao F, *et al.* Ultra-sensitive trace metal analysis of water by laser-induced breakdown spectroscopy after electrical deposition of the analytes on an aluminium surface[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2008, 23: 871-875.
- 20 Lu Y, Li Y, Wu J L, *et al.* Guided conversion to enhance cation detection in water using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2010, 49(13): C75-C79.
- 21 Zhen Meilan, Yao Mingyin, He Xiuwen, *et al.* Improving detection sensitivity of Cu in sewage by laser-induced breakdown spectroscopy using filter paper enrichment[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(7): 073004.  
郑美兰, 姚明印, 何秀文, 等. 基于滤纸富集法提高 LIBS 检测水体 Cu 灵敏度的研究 [J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(7): 073004.