

双光束激光诱导击穿光谱提高污染大米中镉元素检测灵敏度实验

杨 晖 黄 林 刘木华 陈添兵 王彩虹 胡慧琴 姚明印

江西农业大学生物光电及应用实验室, 江西 南昌 330045

摘要 食品重金属污染日趋严重,为了探索激光诱导击穿光谱(LIBS)在农产品质量安全检测领域的应用价值,以实验室污染处理的含镉(Cd)大米为例,采用共轴双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)装置并对实验中的关键条件参数进行优化,探讨了 DP-LIBS 在提高农产品重金属检测灵敏度与准确度方面的可行性。采用 LIBS 技术和阳极溶出伏安法,获取 9 个浓度梯度的含 Cd 大米样品的 LIBS 光谱及 Cd 元素真实浓度信息,再采用一元线性定标回归模型,对 Cd 的三个特征光谱进行定量分析。结果表明,DP-LIBS 能够检测到实验大米样品中 Cd 元素的最低质量比为 $5.03 \mu\text{g/g}$,Cd 元素特征谱线强度与其浓度拟合直线均具有较高的线性相关性。研究表明,DP-LIBS 能够提高 Cd 元素的检测灵敏度与准确度,并可通过一元线性回归模型得到 Cd 的浓度信息。

关键词 光谱学;双脉冲;激光诱导击穿光谱;镉;单变量定标;大米

中图分类号 TN249 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP53.053005

Improvement of Analytical Sensitivity on Detecting Cd Residue in Rice by Dual Pulse Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Yang Hui Huang Lin Liu Muhua Chen Tianbing

Wang Caihong Hu Huiqin Yao Mingyin

*Optic-Electrics Application of Biomaterials Laboratory, Jiangxi Agricultural University,
Nanchang, Jiangxi 330045, China*

Abstract Heavy metal pollution is more and more serious in agriculture products. In the experiment, the rice polluted by cadmium is used as an example. We adopt coaxial dual pulse laser induced breakdown spectroscopy and the experimental parameters are optimized. The application of dual pulse-laser induced breakdown spectroscopy (DP-LIBS) in the area of monitoring the quality and safety of the farm products are explored. The feasibility of improving the sensitivity and accuracy for detecting the heavy metal in agricultural products is discussed. The intensity of LIBS spectra and the real concentration of Cd of the nine concentration gradients samples are obtained by LIBS and anodic stripping voltammetry. By using univariate linear scaling regression model, three characteristic spectrum of Cd is analyzed quantitatively. The results indicate that the lowest mass fraction of Cd is detected by DP-LIBS with $5.03 \mu\text{g/g}$ and all the spectra lines have good correlation coefficients. The experiment shows that DP-LIBS can improve the detecting sensitivity and accuracy of Cd, its concentration information of Cd is got according to the linear regression model.

Key words spectroscopy; dual pulse; laser induced breakdown spectroscopy; cadmium; univariate calibration; rice

OCIS codes 300.6365; 140.3538; 160.3900

收稿日期: 2016-01-06; 收到修改稿日期: 2016-01-12; 网络出版日期: 2016-04-27

基金项目: 国家自然科学基金(31460419,31560482)、江西省重大科技专项(20143ACB21013)、赣鄱英才 555 工程、2014 年江西省远航工程(20140142)、江西省水稻产业技术体系项目(JXARS-02)

作者简介: 杨 晖(1993—),男,硕士研究生,主要从事环境质量与安全光学无损检测技术方面的研究。

E-mail: yh8685032@163.com

导师简介: 姚明印(1980—),女,博士,副教授,主要从事农产品光学快速无损检测技术方面的研究。

E-mail: mingyin800@126.com(通信联系人)

1 引言

大米为世界五谷之一,也是中国人的日常主食之一。近年来,由于农药、化肥及环境污染等因素的影响,大米安全事件屡见不鲜。早在 2002 年农业部稻米及其制品质量监督检验中心对全国市场稻米进行安全性抽检发现,镉超标率达到了 10.3%。2013 年 5 月,广东发现大量湖南产的镉超标大米引起一时轰动。镉超标的大米被人食用后会在人体内累积,潜伏期可长达 10~25 年,会对人体的肾脏、肺部造成损害,还会使骨骼中的钙大量流失^[1-3]。镉(Cd)主要通过工业废水排入环境中,再经灌溉被作物吸收,其中水稻对镉的吸收能力较强^[4]。因此,要保证大米等农产品的安全,必须在农产品进入餐桌前对其进行检测,从源头出发控制食品质量安全。

传统检验农产品中重金属元素的方法主要有原子吸收法^[5]、电化学法^[6]、原子发射光谱法^[7]等,虽然这些方法具有较高的准确度,但需要大型或专门的仪器,对检测场地和操作人员要求高,并且待测样品需要经过复杂的化学前处理,耗时长,过程复杂,无法满足农产品市场流通的快速、便捷的检测需求。因此,急需发展一种快速绿色无污染检测农产品重金属的方法。

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)^[8-9]是近几十年来发展较快的一种物质成分分析方法,该方法无需对样品进行化学前处理,直接利用高能脉冲激光作用在样品表面,分析速度快,可实现多元素同时检测,目前已被广泛应用于农产品^[10-11]、冶金^[12]、煤炭^[13-14]等领域的成分分析研究中。但对于农产品中重金属元素的 LIBS 检测还缺乏系统的研究,主要由于农产品基体成分复杂,目标元素受到的干扰因素多,而 LIBS 系统本身分析灵敏度低给农产品检测带来了一定的局限性。此外,经过研究小组多年在农产品检测领域的研究发现,LIBS 在农产品重金属元素检测中的检出限很难突破 10^{-6} 数量级,而国家标准规定的农产品重金属含量安全限值大多低于 1×10^{-6} 。

为了提高 LIBS 分析灵敏度,许多学者做了大量有价值的工作^[15-17],其中利用双脉冲 LIBS(DP-LIBS)已被证明具有较好的效果^[18-20]。基于此,本文以大米中的 Cd 元素为研究对象,在优化的 DP-LIBS 实验条件下,建立定标分析模型。探讨 DP-LIBS 在提高农产品重金属元素检测灵敏度和准确度方面的可行性。

2 材料与方法

2.1 实验装置

实验采用的 LIBS 装置如图 1 所示,主要由 Nd:YAG 共轴双光束脉冲激光器(Vlite-200,北京 Beamtech 公司,输出波长为 1046 nm,重复频率设置为 2 Hz,脉宽为 8 ns);DG645 数字脉冲延迟发生器(Stanford Research Systems),SC300 二维旋转平台(北京卓立汉光);双通道光纤光谱仪(AvaSpec-ULS2048-2-USB2,波长范围 206~330 nm 和 330~483 nm,分辨率分别为 0.008、0.16 nm);反射镜、聚焦透镜、穿孔透镜和计算机组成。

LIBS 系统工作原理为:1064 nm 激光经 45°反射镜垂直通过穿孔反射镜和焦距为 10 cm 的聚焦透镜,作用在样品表面,产生等离子体。等离子体在高能级向低能级跃迁时发射光子,产生强光,强光通过穿孔反射镜作用,经水平聚焦透镜聚焦于光纤探头上,光谱仪对样品光谱信号进行采集,最后利用计算机对采集到的光谱信息进行处理分析。

2.2 实验样品

实验中所用的大米样品购买自江西农业大学农贸市场,样品外观品质较好。初步用湿法消解和阳极溶出伏安法直接检测原始大米样品中的 Cd 元素含量,测得其真实质量比为 0.18 $\mu\text{g/g}$,低于国家标准《食品污染物限量 GB2762-2012》规定大米中 Cd 的限量值 0.2 $\mu\text{g/g}$,说明原始大米样品是安全的。由于受到 LIBS 低检测限的限制,难以探测出原始样品中 Cd 元素的 LIBS 谱线信息,为了证明 LIBS 对 Cd 污染大米检测的可行性,需要对大米样品进行实验室污染处理。

首先称取不同质量的氯化镉($\text{CdCl}_2 \cdot 5/2\text{H}_2\text{O}$,天津市永大化学试剂有限公司,纯度不小于 99%),配置质量浓度在 10~1200 $\mu\text{g/mL}$ 范围的 9 种含 Cd 水溶液。再分别称若干大米样品依次放入配制的 9 种溶液中,浸泡 48 h 后取出。将取出的样品用去离子水多次冲洗,消除样品表面残留的重金属对样品元素真实浓

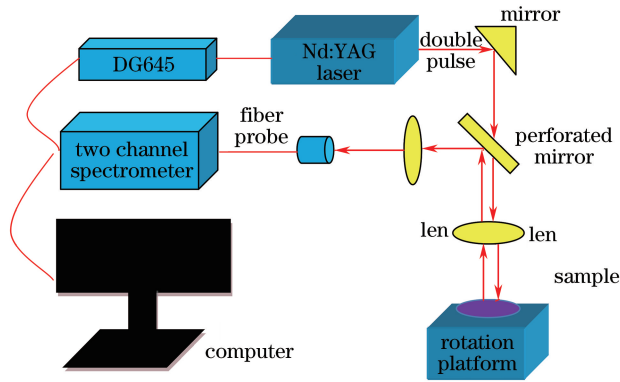


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of LIBS experimental setup

度的影响。同时为了消除样品表面及吸收的水分对 LIBS 光谱信号的干扰,利用真空冷冻干燥机(FD-1A-50,北京博康实验仪器有限公司)抽干样品的水分,再对已抽干的样品进行粉碎。由于抽干后的样品较为干燥,粘性差,LIBS 击打时容易造成粉末飞溅,影响样品的均匀性和检测稳定性。因此选择粘性好且对待测元素无影响的硅酸钠(Na_2SiO_3 ,天津市风船化学试剂科技有限公司,纯度不小于 99%)按质量比 1:1 加入 1.5 g 大米粉末样品中,再利用高速旋转震荡器(海门市其林贝尔仪器制造有限公司 VORTEX-5)充分混合摇匀,最后用手动台式粉末压片机(天津市思创精实科技发展有限公司 FY-24)制成直径为 30 mm 的圆饼状,便于 LIBS 直接进行检测。每个样品做三次重复实验,结果取平均值。为了获取样品中 Cd 元素的真实浓度,分别称取 0.5 g LIBS 击打部位的实验样品进行湿法消解前处理,再采用阳极溶出伏安法,检测其真实浓度。表 1 为 Cd 真实浓度,可知获取样品 Cd 真实质量比在 5.03~181.32 $\mu\text{g/g}$ 之间变动,均超过了国家标准规定的食品安全限量值 0.2 $\mu\text{g/g}$,但与小组前期研究的真实浓度范围在 48.14~107.84 $\mu\text{g/g}$ 相比^[21],最低浓度有了较大程度的降低。

表 1 大米样品 Cd 元素真实浓度

Table 1 Real concentration of Cd in rice samples

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Concentration / ($\mu\text{g/g}$)	5.03	7.76	11.01	13.67	26.34	92.10	118.62	163.58	181.32

3 结果与分析

3.1 特征谱线的归属

由于光谱仪存在系统误差,探测某一元素的特征谱线时会产生一定程度的谱线漂移。因此实验前先用纯净的氯化镉对 Cd 元素进行谱线校核,将获取的 Cd 谱线信息与美国国家标准技术研究所(NIST)原子光谱数据库中光谱信息比较,发现样品在波长为 214.43、226.50、226.80 nm 附近有明显的 Cd 特征谱线,说明系统谱线位置稳定。采集 #8 大米样品在 206~330 nm 波长范围的 LIBS 光谱信息如图 2 所示,可以看出,在该波段检测出大米中含有丰富的 Fe、Ca、Mg 矿质营养元素和有机质 C,而 Na 和 Si 元素部分由添加的

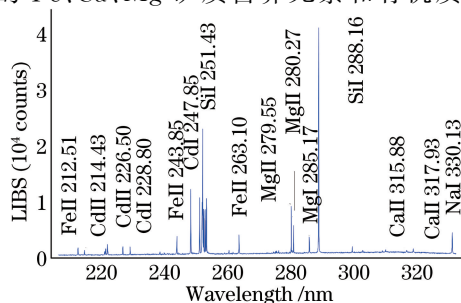


图 2 #8Cd 污染大米在 206~330nm 范围 LIBS 谱线信息图

Fig. 2 LIBS spectrum of #8 rice sample at the range of 206~330 nm

Na₂SiO₃ 粘合剂引起;此外,Cd I 228.80 nm、Cd II 214.43 nm 和 Cd II 226.50 nm 三条特征谱线比较明显。对照 NIST 原子数据库,样品在该波段所含元素信息及特征波长如表 2 所示,可以看出 Cd 三条特征谱线跃迁几率都为 10⁸ 数量级,相对发射强度、上能级及能级简并度比例均相近。因此,实验将对三条谱线进行分析。

表 2 Cd 污染大米在 206~330 nm 波长范围原子光谱数据

Table 2 Spectral data of rice sample with Cd pollution at the range of 206~330 nm

Spectrum /nm	Transition probability /s	Relative intensity (counts)	Energy level /cm	Energy level degeneracy upper-lower
Fe II 212.51	2.4×10 ⁷	1900	48039.10~95079.34	6-8
Cd II 214.43	2.8×10 ⁸	1000	0.00~43692.38	2-2
Cd II 226.50	3.0×10 ⁸	1000	0.00~43692.38	2-4
Cd I 228.80	5.3×10 ⁸	1500	0.00~43692.38	1-3
Fe II 243.46	2.5×10 ⁷	1500	62962.21~104023.92	4-6
C I 247.85	2.80×10 ⁷	800	21648.01~61981.82	1-3
Si I 251.43	7.39×10 ⁷	375	0.00~39760.28	1-3
Fe II 263.10	8.16×10 ⁷	400000	862.61~38858.97	4-6
Mg II 279.55	2.60×10 ⁸	13	0.00~35760.88	2-4
Mg II 280.27	2.57×10 ⁸	12	0.00~35669.31	2-2
Mg I 285.17	2.35×10 ⁷	16	21911.18~56968.22	5-7
Si I 288.16	2.17×10 ⁸	1000	6298.85~40991.88	3-5
Ca II 315.88	3.1×10 ⁸	170	25191.51~56839.25	2-4
Ca II 317.93	3.6×10 ⁸	180	25414.40~56858.46	4-6
Na II 330.13	4.54×10 ⁶	1700	300507.11~330789.05	3-5

3.2 DP-LIBS 系统参数影响分析

LIBS 检测稳定性、灵敏度和准确度受样品和系统各条件参数的影响较大。对于压片大米,样品的压实度(硬度)直接影响等离子体的密度和信号稳定性,硬度太小,大米颗粒粉尘极易被击穿飞溅,产生较大的烧蚀坑,从而改变样品聚焦点的位置,导致信号失稳;硬度太大,样品颗粒不易被烧蚀击穿,造成等离子体密度变小,从而影响信号灵敏度;而压实度随压片机压力的变化而改变。此外,DP-LIBS 系统中,两束脉冲激光之间的时间间隔以及等离子体信号采集延时也直接影响光谱信号的灵敏度。为此,需要对样品压片制作压力、采集光谱延迟时间、两束脉冲时间间隔三个关键参数对光谱稳定性与灵敏度的影响因素进行优化。选择第一束脉冲激光能量 175 mJ,第二束脉冲激光能量 173 mJ,该能量足以烧蚀样品而不致产生较大的烧蚀坑。选择 30 MPa 压片压力、两束脉冲激光的延迟时间间隔为 60 ns、光谱采集延迟时间为 1.58 μs 条件下得出 Cd 元素的谱线检测灵敏度和稳定性效果较好。

3.3 定量分析

在优化后的实验参数条件下,对 Cd 污染压片大米进行 DP-LIBS 实验,分别建立 Cd II 214.43 nm、Cd II 226.50 nm、Cd I 228.80 nm 三条特征谱线 LIBS 强度,Cd II 214.43 nm 与 Cd II 226.50 nm LIBS 强度之和,Cd II 214.43 nm 与 Cd I 228.80 nm LIBS 强度之和,Cd II 226.50 nm 与 Cd I 228.80 nm LIBS 强度之和及三条特征谱线 LIBS 强度之和与大米中 Cd 真实浓度一元线性回归模型。拟合结果如图 3 和表 2 所示。

建立一元线性回归模型时,拟合直线的斜率表征分析灵敏度,斜率越大,灵敏度越高;截距说明背景信号的影响程度,截距越小背景信号的影响越小,而当目标元素出现明显检测峰值时,相同条件下背景信号的影响程度差异性不大; R^2 表示模型的拟合程度, R^2 越大,自变量和因变量的依存程度越高,当达到最大值 1 时,拟合准确度最高。由图 3 和表 3 可以看出,Cd II 214.43 单谱线拟合灵敏度最低,当综合考虑三谱线强度之和拟合时灵敏度最高,所有拟合的线性相关系数都达到了 0.95 以上,说明在获取 Cd 元素 LIBS 谱线强度

条件下,都可通过一元线性回归模型得到 Cd 浓度信息。而三条特征谱线 LIBS 强度之和定标所产生的背景信号影响最大,这与背景累积效应相符合。拟合结果说明对目标元素进行检测时,谱线之间具有互补作用,单纯一条谱线不足以提高分析灵敏度,尽可能采用多谱线定标分析。值得说明的是,目标元素 Cd 之外的其他基体元素谱线信息是否也对分析结果产生重要影响,还有待于进一步的研究。

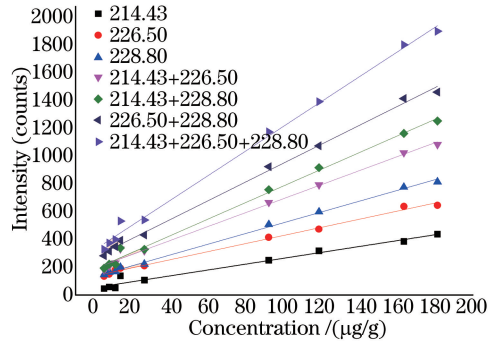


图 3 不同特征变量的一元定标模型

Fig. 3 Calibration models of different characteristic variables

表 3 定标参数

Table 3 Parameters of calibration

Spectral line/nm	Slope	Intercept	R^2
Cd II 214.43	2.14	54.60	0.9721
Cd II 226.50	2.95	139.46	0.9939
Cd I 228.80	3.91	135.49	0.9975
Cd II 214.43 + Cd II 226.50	5.08	194.03	0.9915
Cd II 214.43 + Cd I 228.80	6.04	190.07	0.9938
Cd II 226.50 + Cd I 228.80	6.86	274.95	0.9967
Cd II 214.43 + Cd II 226.50 + Cd I 228.80	8.99	329.53	0.9953

此外,实验采用的 DP-LIBS 能够检测大米中 Cd 元素的最低真实质量比为 $5.03 \mu\text{g/g}$,还达不到国家标准规定的大米中 Cd 限量值 $0.2 \mu\text{g/g}$ 的安全要求,但与课题之前的单脉冲 LIBS(SP-LIBS)系统对大米中 Cd 元素实际检出限 $48.14 \mu\text{g/g}$ 相比,检测灵敏度提高了 9.5 倍。拟合相关系数 Cd II 214.43 nm 由 0.76 提升到 0.97, Cd II 226.50 nm 与 Cd I 228.80 nm 分别由 0.78、0.81 均提升到 0.99。

4 结 论

应用 DP-LIBS 对实验室污染处理后的大米中 Cd 元素进行了检测,在优化了 LIBS 实验参数条件下获取压片大米的谱线信息;并对样品 Cd 真实浓度进行了检测,分别选择三谱线 Cd II 214.43 nm、Cd II 226.50 nm、Cd I 228.80 nm 中的单谱线强度、两两谱线强度之和、三谱线强度之和作为特征变量,建立谱线强度与样品真实浓度关系模型。结果显示:对单谱线而言,Cd I 228.80 nm 分析灵敏度最高,拟合程度最大;双谱线中 Cd II 226.50 nm 与 Cd I 228.80 nm LIBS 强度之和分析灵敏度最高,且与单谱线相比,灵敏度显著提高;三谱线 LIBS 强度之和灵敏度最高,且拟合效果较好。与课题组之前的研究结果相比较,检测灵敏度和准确度都有了较大程度的提高,说明 DP-LIBS 在 Cd 污染大米检测中具有一定的可开发潜力。

参 考 文 献

- Zhang Yuanhua. Effects of Cd on growing development and mineral elements of phaseolus radius seedlings[J]. Guizhou Agricultural Sciences, 2015, 43(9): 212-215
- 张媛华. Cd 对绿豆幼苗生长发育和矿质元素的影响[J]. 贵州农业科学, 2015, 43(9): 212-215

- 2 Huang Juan, Ji Xionghui, Xie Yunhe, *et al.* Effect of potassium-silicon fertilizer on Cd uptake and accumulation of late hybrid rice in Cd contaminated soil [J]. *Hybrid Rice*, 2014, 29(6): 73-77.
黄涓,纪雄辉,谢运河,等. 镉污染稻田施用钾硅肥对杂交晚稻吸收积累镉的影响[J]. 杂交水稻, 2014, 29(6): 73-77.
- 3 Zhao Yong, Li Hongjuan, Sun Zhiqiang. Correlation analysis of Cd pollution in vegetables and the soil pollution threshold [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2006, 22(7):149-153.
赵勇,李红娟,孙治强. 土壤、蔬菜 Cd 污染相关性分析与土壤污染阈值研究[J]. 农业工程学报,2006, 22(7): 149-153.
- 4 Chen Fengxia, Lv Jie, Shi Yuan *et al.*. Present situation and development countermeasures of the ecological environment of rice quality and safety in China [J]. *Ecological Economy*, 2015, 31(2): 109-112
陈凤霞,吕杰,史元,等. 我国稻米质量安全生态环境的现状与发展对策[J]. 生态经济, 2015, 31(2): 109-112.
- 5 Cao Jun, Zhao Lijiao, Zhong Rugang. Progress in determination of heavy metals in foods by atomic absorption spectrometry [J]. *Chinese Journal of Health Inspection*, 2012, 33(7): 304-309.
曹珺,赵丽娇,钟儒刚. 原子吸收光谱法测定食品中重金属含量的研究进展[J]. 食品科学, 2012, 33(7): 304-309.
- 6 Xun Fei, Chen Juan, Wu Qinan. Electrochemical analysis technology applied in the study of material in traditional Chinese medicine (TCM) [J]. *China Pharmacy*, 2011, 22(47): 4498-4500.
徐飞,陈娟,吴启南. 电化学分析技术在中药物质基础研究中的应用[J]. 中国药房,2011, 22(47): 4498-4500.
- 7 Xu Wenwen, Feng Xun, Song Xiaohong, *et al.*. Determination of heavy metallic elements in tea by ICP-AES with interference element correction[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis part B: Chemical Analysis*, 2015, 51(7): 921-924.
许雯雯,冯旭,宋晓红,等. 电感耦合等离子体原子发射光谱法结合干扰元素校正测定茶叶中的重金属[J]. 理化检验(化学分册), 2015, 51(7): 921-924.
- 8 Wang Xuchao, Hao Zhongqi, Guo Lianbo, *et al.*. Research progress on laser-induced breakdown spectroscopy based on resonance excitation[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(5): 1159-1164.
王旭朝,郝中琪,郭连波,等. 基于共振激发的激光诱导击穿光谱技术研究进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(5): 1159-1164.
- 9 Jian Ronghua, Wu Pinghui, Huang Wenhua. Design of high resolution fiber-optic spectrometer and its application on laser-induced breakdown spectroscopy system[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2015,44(2): 0222003.
简荣华,吴平辉,黄文华. 高分辨率光纤光谱仪的设计及其在激光诱导击穿光谱中的应用[J]. 光子学报, 2015, 44(2): 0222003.
- 10 Lin Yongzeng, Yao Mingyin, Chen Tianbing, *et al.*. Detection of Cu and Cr in the soil of navel orange plantation in Gannan by LIBS[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(5):053002.
林永增,姚明印,陈添兵,等. 激光诱导击穿光谱检测赣南脐橙种植土壤的 Cu 和 Cr[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(5):053002.
- 11 Zhang Xu, Yao Mingyin, Liu Muhua, *et al.*. Quantitative analysis of chromium in apples by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Infrared*, 2012, 42(5): 495-498.
张旭,姚明印,刘木华,等. 基于激光诱导击穿光谱定量分析苹果中铬含量[J]. 激光与红外, 2012, 42(5): 495-498.
- 12 Yang Youliang, Wang Peng, Ma Cuihong. Quantitative analysis of Mn element in liquid steel by LIBS based on particle swarm optimized support vector machine [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(7):073004.
杨友良,王鹏,马翠红. 基于粒子群优化支持向量机的 LIBS 钢液 Mn 元素定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(7): 073004.
- 13 Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.*. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy of heavy metals in water based on support-vector machine regression [J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(3): 0330002.
王春龙,刘建国,赵南京等. 基于支持向量机回归的水体重金属激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. 光学学报, 2013, 33(3): 0330002.
- 14 Sun Lanxiang, Yu Haibin, Cong Zhibo, *et al.*. Quantitative analysis of Mn and Si of steels by laser induced breakdown spectroscopy combined with neural networks [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(9): 2757-2765.
孙兰香,于海斌,丛智博等. 激光诱导击穿光谱技术结合神经网络定量分析钢中的 Mn 和 Si[J]. 光学学报, 2010, 30(9): 2757-2765.
- 15 Peng Feifei, Zhou Qi, Chen Yuqi, *et al.*. Laser ignition assisted spark-induced breakdown spectroscopy for element

- analysis of aluminum alloy with enhanced sensitivity [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(9): 2558-2561.
彭飞飞,周 奇,陈钰琦 等. 用激光点火辅助火花诱导击穿光谱技术实现铝合金的高灵敏元素分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(9): 2558-2561.
- 16 Yu Yang, Zhao Nanjing, Wang Yin, *et al.*. Research on univariate and multiple linear regression calibration methods by laser induced breakdown spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(9): 093001.
余 洋,赵南京,王 寅 等. 激光诱导击穿光谱单变量及多元线性回归方法研究[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(9): 093001.
- 17 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.
- 18 Zhang Qiao, Hu Zhenhua, Ding Lei, *et al.*. Study on K single pulse and double pulse-laser induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Atomic and Molecular Physics, 2013, 30(6): 945-953.
张 巧,胡振华,丁 蕾 等. 钾元素单脉冲和双脉冲激光诱导击穿光谱研究[J]. 原子与分子物理学报, 2013, 30(6): 945-953.
- 19 Wang Li, Xu Li, Zhou Yu, *et al.*. Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of Al element in $AlCl_3$ aqueous and mixed compound solutions [J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(4): 0415003.
王 莉,徐 丽,周 彧 等. $AlCl_3$ 水溶液和混合溶液中 Al 元素的双脉冲激光诱导击穿光谱[J]. 中国激光, 2014, 41(4): 0415003.
- 20 Jiang Hong, Su Yang. Study on spectrum in iron alloy characteristic of carbon based on DP-LIBS[J]. Laser & Infrared, 2015, 45(2): 138-143.
江 虹,苏 阳. 基于 DP-LIBS 铁合金中碳元素特征谱线的研究[J]. 激光与红外, 2015, 45(2): 138-143.
- 21 He Xiwen, Huang Lin, Liu Muhua, *et al.*. Determination of Cd in rice by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Laser, 2014, 34(1): 72-75.
何秀文,黄 林,刘木华 等. 激光诱导击穿光谱对大米中镉元素的检测分析[J]. 应用激光, 2014, 34(1): 72-75.