

激光与光电子学进展

激光诱导击穿光谱结合薄膜制样用于检测大米中的镉含量

牛金明, 卢景琦*, 李永康

武汉理工大学理学院, 湖北 武汉 430070

摘要 激光诱导击穿光谱(LIBS)结合传统的压片制样方法用于检测大米中镉(Cd)含量的灵敏度较低,为此提出使用薄膜制样的方法来提高 LIBS 检测大米 Cd 含量的灵敏度。通过在载玻片上刮涂大米悬浮液,制备了大米薄膜样品,探讨了薄膜制样在提高大米 Cd 含量检测灵敏度与准确度方面的可行性。分别在压片样品和薄膜样品上,对光谱仪延时时间和激光能量做了优化,分析了最佳激光能量不一致的原因。优化实验条件后,对比了压片样品和薄膜样品的 LIBS 光谱差异,通过实验分析了薄膜增强的原理。相较于传统的压片制样,薄膜制样的 Cd 谱线强度提高了 5~7 倍,检测限降低了 1/9。薄膜制样的方法改善了 LIBS 技术检测大米中 Cd 含量的能力。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 薄膜制样; 大米; 镉

中图分类号 O433

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.1730001

Cadmium Detection in Rice Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Combined with Film Preparation

Niu Jinming, Lu Jingqi*, Li Yongkang

School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with conventional tablet preparation methods for detecting cadmium (Cd) content of rice has low sensitivity. This study proposes to use a film sample preparation method to improve the sensitivity of LIBS to detect the Cd content in rice. A rice film sample was prepared after scraping the rice suspension onto a glass slide, and the feasibility of using the film sample to improve the sensitivity and accuracy of Cd content detection in rice was discussed. For the tablet and film samples, the spectrometer's delay time and laser energy were improved, and the reasons for the inconsistency of the optimal laser energy were analyzed. After optimizing the experimental conditions, the differences between the LIBS spectra of the tablet and film samples were compared, and the principle of film enhancement was analyzed through experiments. The Cd-spectrum intensity of film preparation increased 5-7 times compared to the conventional tablet preparation, and the detection limit is reduced by 1/9. The method of film preparation improves the ability of LIBS technology to detect Cd content in rice.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; film preparation; rice; cadmium

OCIS codes 300.6365; 310.6870; 160.2120

收稿日期: 2020-12-15; 修回日期: 2021-01-01; 录用日期: 2021-01-07

通信作者: *lujingqi@whut.edu.cn

1 引言

水稻是最主要的农作物之一,中国超过 60% 的人口以大米为主食^[1]。然而随着工业的发展,工业废水、废气超标排放,导致水土重金属污染日益严重。农作物重金属含量超标事件时有发生,其中镉(Cd)大米事件最为突出^[2]。人类长期食用 Cd 含量超标的大米, Cd 会在人体累积,导致肾功能损伤、骨质疏松、痛痛病等,严重危害人体的健康^[3]。因此,急需一种可以快速检测大米中 Cd 含量的方法。

传统的元素含量检测方法有原子吸收光谱法(AAS)、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)等^[4-5]。这些方法检测精度高,稳定性好,但是需要专业的技术人员在实验室用化学试剂消解样品,操作繁琐,耗时较长,并且设备昂贵,无法做到商业普及。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术,是一种新兴的快速元素含量检测方法。它具有样品预处理简单、检测速度快、可多元素同时检测、实验设备相对便宜等优点,目前已被广泛应用于环境、冶金、煤炭、农业等领域^[6-9]。

科研人员在 LIBS 技术用于大米中重金属含量检测方面已经做了一些研究。何秀文等^[10]直接使用 LIBS 技术检测大米中的 Cd 含量,证明了 LIBS 快速检测大米中 Cd 含量的可行性,但得到的检测限(LOD)较高。为了改善 LIBS 技术的 LOD,科研人员提出采用双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)、微波辅助激光诱导击穿光谱(MA-LIBS)等系统装置改善的方法^[11-12]。装置改善的方法对光谱强度和检测灵敏度有一定的提高效果,但 LOD 还远远高于中国食品安全质量标准 GB2762-2017 中要求的可食用大米 Cd 含量(低于 $0.2 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)^[13]。为了大幅度改善 LIBS 技术的 LOD, Yang 等^[14]使用固液固转化法进行样品预处理,通过超声振动和离心,用盐酸溶液提取标准大米粉样品中的 Cd 元素,然后沉积在基板上进行 LIBS 分析, Cd 的 LOD 为 $2.8 \times 10^{-3} \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。通过化学方法提取目标元素,然后再使用 LIBS 检测的方法,虽然极大地降低了 LOD,但由于化学方法的引入增加了操作的复杂性,甚至有带来二次污染的可能。基底辅助 LIBS 技术已广泛地应用于液体样品元素含量检测中,基底参与生成混合等离子体有效提高了等离子体温度,进而增强了目标元素的光谱强度^[15-18]。基底辅助可以有效提

高光谱强度,但由于粉末样品不易固定到基底上,所以对于粉末样品的研究较少^[19]。

本文提出一种薄膜制样的方法,先把大米粉末制作成大米悬浮液,然后把大米悬浮液刮涂到载玻片上,干燥后形成薄膜样品。优化实验参数后,通过对比压片样品和薄膜样品的光谱差异,分析了基于玻璃基薄膜制样的光谱增强原理。最后通过定量分析,讨论了玻璃基底辅助提升 LIBS 技术检测大米中 Cd 含量的性能。

2 实验部分

2.1 实验装置

本工作采用典型的 LIBS 系统,如图 1 所示。Nd:YAG 激光器(Dawa-300, Beamtech, 北京)发出高能激光,激光波长为 1064 nm,脉冲宽度为 7 ns,重复频率固定为 1 Hz,激光能量 0~300 mJ 可调。水平出射的激光通过 45° 反射镜垂直射入焦距为 50 mm 的聚焦透镜,聚焦后的高密度激光激发样品产生等离子体。等离子体光谱通过聚焦镜耦合系统进入光纤,通过光纤传输到光谱仪(AvaSpec-ULS2048CL, Avantes, 荷兰)的狭缝,光栅分光后,经过 CCD 探测光谱强度,光谱采集范围 200~860 nm,平均分辨率为 0.1 nm。计算机用于光谱显示、数据存储和处理。激光器和光谱仪通过数字延时器(DG645, Stanford Research Systems, 美国)实现同步。为了更新每次的测量位置,样品放在电控平移台(DCG-011060M, 大恒光学, 北京)上,步进为 $4.96 \text{ mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

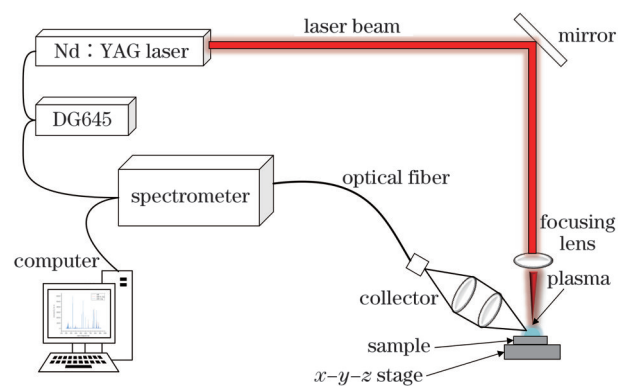


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of LIBS experimental setup

2.2 样品制备

大米购买自武汉理工大学南湖校区旁的菜市场,品种为东北大米,通过家用研磨机研磨成粉末,用

100 目(150 μm)筛子过筛。使用石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)测得的 Cd 参考浓度为 $0.04 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 符合国家食用标准。称 10 g 大米粉末加入 50 mL 的烧杯, 然后加入 15 mL 去离子水, 加入 1000 μL 的 Cd 标准溶液(Cd 含量为 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)。放在磁力搅拌机上以 $120 \text{r}\cdot\text{min}^{-1}$ 的转速搅拌 1 h。把充分搅拌的大米悬浮液放入 323.15 K 的恒温箱中 24 h, 蒸干多余水分。将蒸干后的大米块用玛瑙研钵充分研磨, 用 100 目筛子过筛, 得到 Cd 含量约为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大米粉末。称取 0.5 g Cd 含量约为 $100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大米粉末, 使用 GFAAS 检测的参考浓度为 $96.72 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。称取 8 g Cd 含量为 $96.72 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大米粉末放入压片模具, 在 30 MPa 压力下维持 5 min, 压制直径为 40 mm, 厚度为 5 mm 的大米

饼。称取 1 g Cd 含量为 $96.72 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大米粉末, 加入 10 mL 的烧杯中, 加入 1.5 mL 的去离子水, 充分搅拌, 形成大米悬浮液。使用微量可调移液器量取 10 μL 大米悬浮液滴在洗净的载玻片中间, 使用干净的载玻片边缘来回刮涂, 在载玻片表面形成大米薄膜, 放在 323.15 K 的恒温箱中干燥 3 min 后, 取出备用。薄膜厚度会影响基底的参与程度和均匀性, 当厚度较大时, 薄膜均匀性变差, 光谱的增强效果也变差, 通过实验得出, 当薄膜厚度和筛孔直径(150 μm)相当时, 薄膜均匀性最好, 光谱增强效果最佳, 此时薄膜呈半透明状态。使用相同的方法, 制备浓度范围在 $5\sim 100 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的大米饼和薄膜。使用 GFAAS 检测大米粉末样品的 Cd 含量作为 LIBS 分析的参考含量, 样品的 Cd 参考浓度如表 1 所示。

表 1 大米粉末样品中 Cd 元素的参考含量

Table 1 Reference content of Cd element in rice powder samples

Sample No.	1	2	3	4	5	6	7
Reference content / ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	5.80	10.87	29.62	42.93	65.45	71.98	96.72

3 分析与讨论

3.1 实验参数优化

激光诱导等离子体的光谱强度受到各种实验参数影响, 其中光谱仪延时时间和激光能量的影响最大。为了在两种样品上都得到最佳的实验参数, 选用 Cd 含量为 $96.72 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的压片样品和薄膜样品来优化实验参数。

激光频率固定为 1 Hz, 激光能量固定为 200 mJ, 光谱仪积分时间固定为 30 μs , 电控平移台的步进固定为 $4.96 \text{mm}\cdot\text{s}^{-1}$ 。为了减小误差, 每幅

光谱为 50 次激光脉冲结果的平均值。图 2 记录了在压片样品和薄膜样品上获得的 Cd II 214.44 nm 的谱线强度和信噪比(SNR)随延时时间的变化关系。其中 SNR 是 Cd II 214.44 nm 的谱线强度和在同一实验条件下相应空白样品上获得的背景噪声的比值。两种样品的 Cd II 214.44 nm 的谱线强度都随着光谱仪延时时间的增加而减小, SNR 随光谱仪延时时间的增加先增加后趋于稳定, 在 1 μs 时 SNR 达到最大值。因此为了得到光谱强度和 SNR 都较高的光谱信号, 在后续的实验光谱仪延时时间固定为 1 μs 。

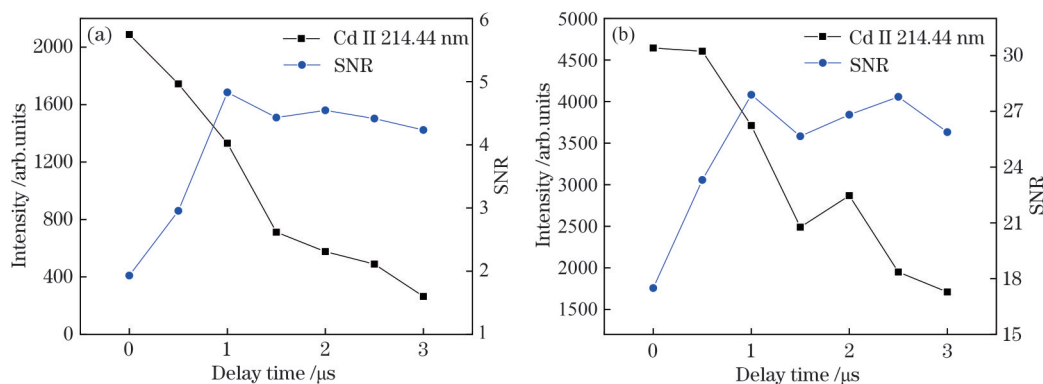


图 2 Cd II 214.44 nm 谱线强度和 SNR 随延时时间的变化关系。(a) 压片样品; (b) 薄膜样品

Fig. 2 Relationship between spectral intensity of Cd II 214.44 nm and SNR with delay time. (a) Tablet sample; (b) film sample

激光频率固定为 1 Hz, 光谱仪延时时间固定为 1 μ s, 积分时间固定为 30 μ s, 电控平移台的步进固定为 4.96 mm \cdot s⁻¹。图 3 记录了在压片样品和薄膜样品上获得的 Cd II 214.44 nm 的谱线强度和 SNR 随激光能量的变化关系。如图 3(a) 所示, 压片样品的激发阈值约为 27.8 mJ, 当激光能量低于 200 mJ 时, 随着激光能量的增加, Cd II 214.44 nm 的谱线强度和 SNR 同时增加。当激光能量高于 200 mJ 时, 随着激光能量的增加, Cd II 214.44 nm 的谱线强度和 SNR 同时略有下降并趋于稳定。因此, 压片样品的

最佳激发能量为 200 mJ。如图 3(b) 所示, 薄膜样品的激发阈值约为 74.6 mJ, 激发阈值的增加主要因为用于激发的大米样本量减少导致参与生成等离子体的 Cd 元素变少。随着激光能量的增加, 薄膜样品的 Cd II 214.44 nm 谱线强度逐渐增加。在激光器允许的激光能量范围内, Cd II 214.44 nm 谱线的强度并没有达到饱和。在激光能量约为 150 mJ 时, 获得最佳的 SNR, 但随着激光能量的增加, SNR 一直保持较高水平。为了获得较高的谱线强度和 SNR, 同时保护激光器, 薄膜样品的激发能量固定为 270 mJ。

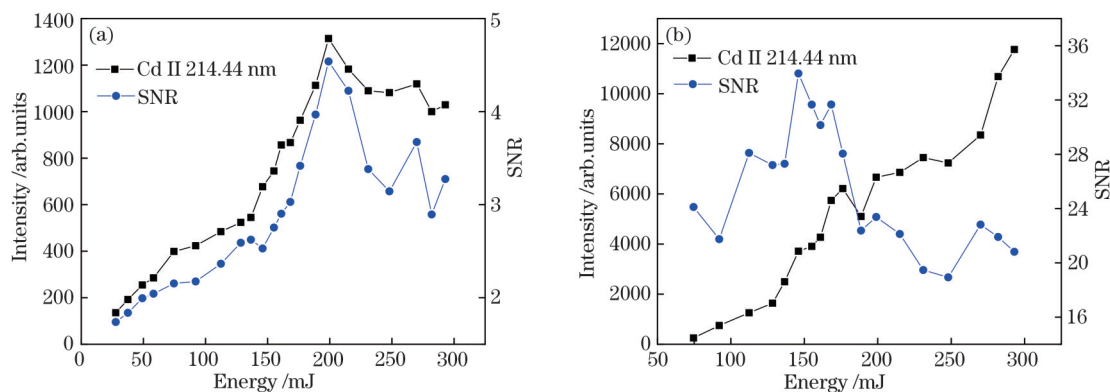


图 3 Cd II 214.44 nm 谱线强度和 SNR 随激光能量的变化关系。(a) 压片样品; (b) 薄膜样品

Fig. 3 Relationship between the spectral intensity of Cd II 214.44 nm and the SNR with laser energy. (a) Tablet sample; (b) film sample

3.2 最佳激发能量差异性的分析

薄膜样品和压片样品的 Cd 光谱强度随激光能量变化趋势存在较大的差异。造成这种差异性主要有两个原因。第一, 当激光能量较高时, 压片样品表面会产生大量粉尘, 从而影响了等离子体产生, 降低等离子体温度, 导致 Cd 的特征光谱强度下降, 甚至会影响光纤探头的收光效率, 因此压片样品出现了光谱强度下降的现象。第二, 当激光能量过高时, 压片样品表面被激发产生的高电子密度等离子体会反射激光的后沿能量, 使得达到样品表面的脉冲能量较低, 样品烧蚀程度变小, 即压片样品产生了等离子体屏蔽效应, 导致 Cd 的特征光谱强度降低。而薄膜样品在激光能量小于 300 mJ 范围内, 还未产生等离子体屏蔽效应。图 4 记录了薄膜样品的 Cd II 214.44 nm、Si I 243.51 nm 谱线强度和干净载玻片的 Si I 243.51 nm 谱线强度随激光能量的变化关系。薄膜样品的 Si I 243.51 nm 谱线强度一直低于干净载玻片的 Si I 243.51 nm 谱线强度, 说明激发大米薄膜消耗了部分能量。在激光能量低于 300 mJ 时, 干净载玻片和薄膜样品的 Si I

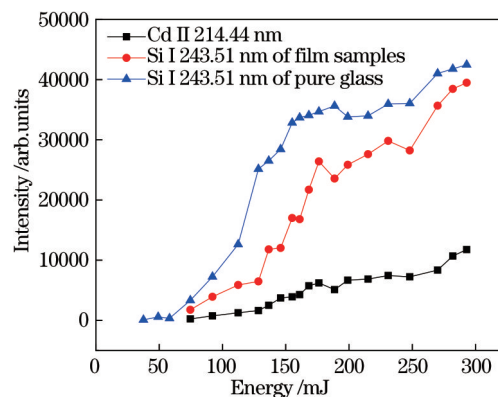


图 4 薄膜样品的 Cd II 214.44 nm、Si I 243.51 nm 谱线强度和干净载玻片的 Si I 243.51 nm 谱线强度随激光能量的变化关系

Fig. 4 Relationship between spectral intensity of Cd II 214.44 nm and Si I 243.51 nm of film sample and Si I 243.51 nm of clean slide with laser energy

243.51 nm 谱线强度一直随能量的增加而增加, 说明玻璃需要较高的激发能量才会出现等离子体屏蔽效应。当激光能量继续增加后, 薄膜样品的 Cd II 214.44 nm、Si I 243.51 nm 谱线强度同样会出现饱

和现象,能量的继续增加甚至会出现光谱强度下降的现象。因此,如果实验条件允许,可以使用更高的激光能量,来达到更好的光谱增强效果。

3.3 压片样品与薄膜样品的光谱对比

图 5 对比了薄膜样品和干净的载玻片 213~230 nm 波段的光谱图。载玻片在 Cd II 214.44 nm、Cd II 226.50 nm、Cd I 228.80 nm 处没有出现特征谱,说明玻璃基底材料对 Cd 元素的检测没有产生干扰。

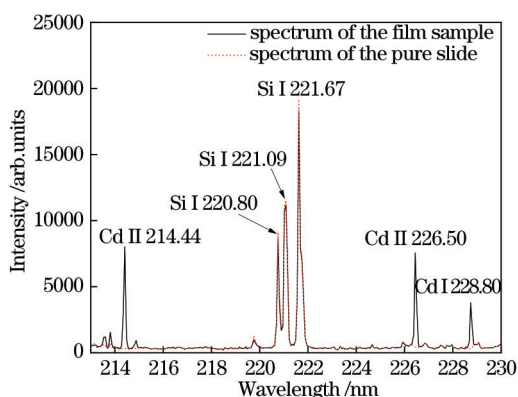


图 5 薄膜样品和干净载玻片的光谱对比

Fig. 5 Spectral comparison between film sample and a clean slide

在优化后的实验条件下, $96.72 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的压片样品和薄膜样品光谱对比如图 6 所示。薄膜样品的 Cd II 214.44 nm、Cd II 226.50 nm、Cd I 228.80 nm 三条谱线分别比压片样品增强了 5~7 倍。这种增强主要由玻璃基底辅助引起,即薄膜样品的玻璃基底参与等离子体的产生,高能激光的前沿用于剥除并激发大米薄膜,后沿用于激发玻璃,由此产生的混合等离子体温度远高于大米粉末的等离子体温度

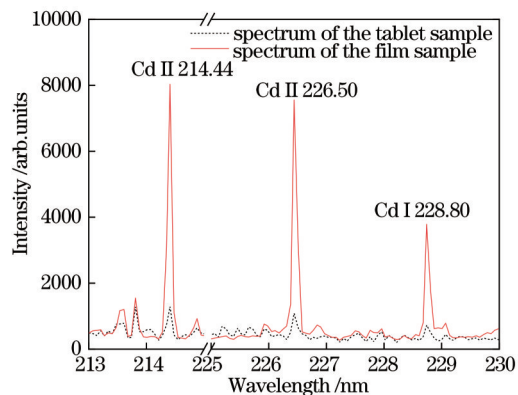


图 6 压片样品和薄膜样品的光谱对比

Fig. 6 Spectral comparison between tablet sample and film sample

度,从而提高了 Cd 的特征光谱强度^[16, 19]。即使薄膜样品使用了更高的激光能量,但薄膜样品的光谱背景噪声并没有增加,因此会带来更高的 SNR,更有利于定量分析。

为了对比等离子体温度的差异,使用玻尔兹曼平面法计算压片样品和薄膜样品的等离子体温度。文献[20]对玻尔兹曼平面法的原理进行了详细的介绍,校准曲线的纵坐标为 $\ln[\lambda I/(A g)]$,横坐标为 E ,直线的斜率为 $-1/(kT)$ 。其中 I 为谱线强度, λ 为谱线波长, A 为发射概率, g 为上能级统计权重, E 为上能级能量, k 为玻尔兹曼常数, T 为等离子体温度。压片样品选用 Fe II 235.91 nm、Fe II 238.86 nm、Fe II 239.56 nm、Fe II 240.49 nm、Fe II 259.84 nm、Fe II 260.71 nm 谱线做拟合,薄膜样品选用基底的主量元素 Si I 243.51 nm、Si I 263.13 nm、Si I 298.76 nm、Si I 390.55 nm 谱线做拟合,拟合结果如图 7 所示。经计算可得压片样品的等离子体温度为 4270 K,薄膜样品的等离子体为 8121 K。因此,对于不易激发的有机物粉末,可以使用基底辅助的方法,来产生混合等离子体,以提高等离子体的温度,从而间接地提高目标元素的光谱强度。

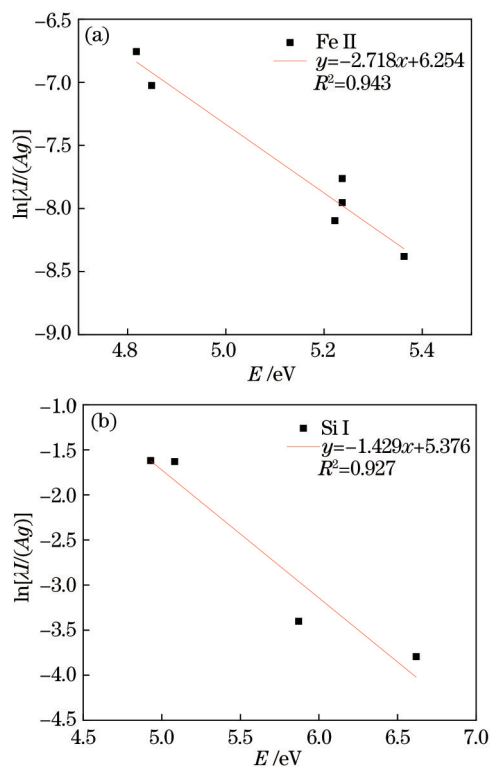


图 7 玻尔兹曼平面法的拟合曲线。(a)压片样品;(b)薄膜样品

Fig. 7 Fitting curves of Boltzmann plane method. (a) Tablet sample ; (b) film sample

3.4 定量分析

为了减小样品不均匀性的干扰,每个样品测量 5 次,每次是 50 个光谱的平均。Cd 元素有三条比较容易激发的谱线,分别为 Cd II 214.44 nm、Cd II 226.50 nm、Cd I 228.80 nm,由图 6 可知,Cd II 214.44 nm 谱线强度和 SNR 最高,因此选用 Cd II 214.44 nm 为定量线。LOD 计算方法表示为

$$\alpha_{\text{LOD}} = 3\sigma/s, \quad (1)$$

式中: σ 为空白样品特征谱线波长处检测值的标准

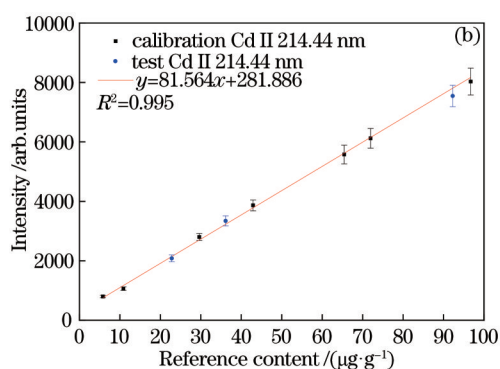
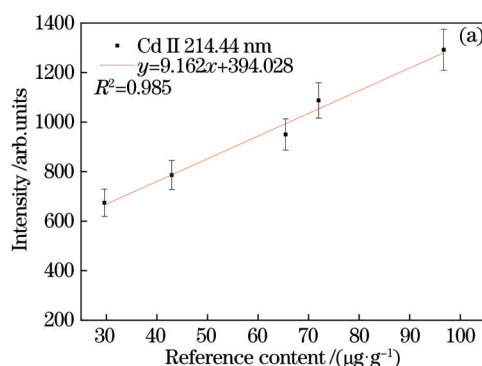


图 8 Cd II 214.44 nm 的校准曲线。(a)压片样品;(b)薄膜样品

Fig. 8 Calibration curves of Cd II 214.44 nm. (a) Tablet sample; (b) film sample

为了检验 LIBS 技术结合薄膜制样的预测能力,重新制作了三个不同 Cd 浓度的薄膜样品。表 2 给出了薄膜样品的 GFAAS 检测值和 LIBS 预测值,LIBS 预测值的相对误差都在 5% 以内,说明了薄膜制样的可行性。

表 2 薄膜样品预测集的参考值和预测值比较

Table 2 Comparison of reference value and predicted value of film sample prediction set

GFAAS detection value / ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	LIBS predicted value / ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Relative error / %
22.81	22.07	3.24
36.15	37.53	3.82
92.28	89.07	3.45

4 结论

薄膜制样相较于传统的压片制样的方法,Cd 的光谱强度提高了 5~7 倍。在激光能量小于 300 mJ 时,薄膜样品没有出现等离子体屏蔽效应,继续增加激光能量,有望进一步提高 Cd 的光谱强度。通过定量分析,LIBS 技术在压片样品上获得的 LOD 为 $15.06 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,薄膜样品上获得的 LOD 为 $1.60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,基于玻璃基的薄膜制样方法极大地改

偏差; s 为校准曲线的斜率。压片样品的 Cd 元素校准曲线如图 8(a)所示,误差线表示光谱强度的不确定性。校准曲线的 R^2 值为 0.985,校准曲线的斜率为 9.162,压片空白样品测得的标准偏差为 45.99,计算得到的 LOD 为 $15.06 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。薄膜样品的 Cd 元素校准曲线如图 8(b)所示,校准曲线的 R^2 值为 0.995,校准曲线的斜率为 81.564,薄膜空白样品测得的标准偏差为 43.37,LOD 为 $1.60 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

善了 LIBS 技术检测大米 Cd 含量的灵敏度。虽然激光诱导击穿光谱结合薄膜制样检测大米 Cd 含量的 LOD 仍未达到国家可食用大米 Cd 含量标准,但此方法只需要简单的制样操作,在后续的工作中可以和其他方法结合使用,例如双光束、微波辅助和纳米增强等,有望进一步提高 LIBS 技术的检测灵敏度。

参 考 文 献

- [1] Yang W J, Liu Q. Grain security: projections for rice supply and demand in China[J]. Research of Agricultural Modernization, 2019, 40(1): 44-53.
杨万江,刘琦.“粮安天下”:中国大米供求变化预测[J].农业现代化研究,2019,40(1):44-53.
- [2] Li Z, Zhao L, Chen Y F, et al. Research progress on analytical methods for heavy metals in rice[J]. The Food Industry, 2018, 39(2): 251-255.
李喆,赵岚,陈彦凤,等.大米中重金属检测技术研究进展[J].食品工业,2018,39(2):251-255.
- [3] Peng M, Li C, Yao W, et al. Research progress on the detection technology of heavy metal Cd in rice[J]. Cereals & Oils, 2018, 31(6): 4-6.
彭毛,李成,姚望,等.稻米中重金属 Cd 的检测技术研究进展[J].粮食与油脂,2018,31(6):4-6.

- [4] Ma J H, Li Y. Improved method of GFAAS for determination of heavy metals lead and cadmium in soil[J]. *Physical Testing and Chemical Analysis (Part B: Chemical Analysis)*, 2020, 56(1): 94-96.
马建宏, 李阳. 石墨炉原子吸收光谱法测定土壤中重金属铅、镉的方法改进[J]. *理化检验-化学分册*, 2020, 56(1): 94-96.
- [5] Ma C X, Liu J, Liu W. Recent advances and applications of inductively coupled plasma mass spectrometry analysis[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2019, 38(6): 732-760.
马冲先, 刘洁, 刘巍. 电感耦合等离子体质谱分析应用的新进展[J]. *分析实验室*, 2019, 38(6): 732-760.
- [6] Sha W, Li J T, Lu C P. Quantitative analysis of Mn in soil based on laser-induced breakdown spectroscopy optimization[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(5): 0511001.
沙文, 李江涛, 鲁翠萍. 基于激光诱导击穿光谱技术寻优定量分析土壤中 Mn 元素[J]. *中国激光*, 2020, 47(5): 0511001.
- [7] Li J Y, Chen K, Chen G F, et al. Quantitative analysis of magnesium and titanium elements in aluminum alloy by handheld laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(2): 023002.
李婧御, 陈宽, 陈国飞, 等. 手持式激光诱导击穿光谱仪对铝合金中镁钛元素的定量分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(2): 023002.
- [8] Huang J, Lu J Q, Yang H, et al. Quantitative analysis on coal calorific value using nanosecond, femtosecond, and dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(19): 193002.
黄剑, 卢景琦, 杨欢, 等. 基于纳秒和飞秒及双脉冲激光诱导击穿光谱的燃煤热值定量分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(19): 193002.
- [9] Liu Y D, Gao X, Cheng M J, et al. Detection of anthracnose in camellia oleifera based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(9): 093006.
刘燕德, 高雪, 程梦杰, 等. 激光诱导击穿光谱技术检测油茶炭疽病[J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(9): 093006.
- [10] He X W, Huang L, Liu M H, 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.
- [11] Yang H, Huang L, Liu M H, et al. Improvement of analytical sensitivity on detecting Cd residue in rice by dual pulse laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(5): 053005.
杨晖, 黄林, 刘木华, 等. 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[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(5): 053005.
- [12] Hu H Q, Xu X H, Huang L, et al. Study on the enhancement intensity of Cd in rice with microwave-assisted laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(4): 1180-1185.
胡慧琴, 徐雪红, 黄林, 等. 微波辅助激光诱导击穿光谱增强大米中 Cd 发射强度的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(4): 1180-1185.
- [13] National Health and Family Planning Commission of the People's Republic of China, State Food and Drug Administration. National food safety standard limits of contaminants in food: GB 2762-2017[S]. Beijing: Standards Press of China, 2017.
国家卫生和计划生育委员会, 国家食品药品监督管理总局. 中华人民共和国国家标准: 食品安全国家标准食品中污染物限量: GB 2762-2017[S]. 北京: 中国标准出版社, 2017.
- [14] Yang P, Zhou R, Zhang W, et al. High-sensitivity determination of cadmium and lead in rice using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Food Chemistry*, 2019, 272: 323-328.
- [15] Ma S X, Tang Y, Ma Y Y, et al. Determination of trace heavy metal elements in aqueous solution using surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics Express*, 2019, 27(10): 15091-15099.
- [16] Aguirre M A, Legnaioli S, Almodóvar F, et al. Elemental analysis by surface-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy combined with liquid-liquid microextraction[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 79/80: 88-93.
- [17] Zheng L J, Niu S, Khan A Q, et al. Comparative study of the matrix effect in Cl analysis with laser-induced breakdown spectroscopy in a pellet or in a dried solution layer on a metallic target[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 118: 66-71.
- [18] Zheng P C, Tan G N, Wang J M, et al. Detection of metallic elements in lubricating oil by substrate-assisted laser-induced breakdown spectroscopy[J].

Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(7): 0711002.

郑培超, 谭癸宁, 王金梅, 等. 基底辅助激光诱导击穿光谱技术检测润滑油中的金属元素[J]. 中国激光, 2019, 46(7): 0711002.

- [19] Tian Y, Cheung H C, Zheng R E, et al. Elemental analysis of powders with surface-assisted thin film laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica

Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2016, 124: 16-24.

- [20] Yu J L, Li C, Yao G X, et al. Spatial evolution characteristics of laser-induced plasma in liquid matrix [J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46(8): 0802001. 余建立, 李乘, 姚关心, 等. 激光诱导液相基质等离子体的空间演化特性[J]. 中国激光, 2019, 46(8): 0802001.