

激光与光电子学进展

腔体约束 LIBS 结合多变量回归的土壤 Ba 含量分析

刘烨坤¹, 郝晓剑^{1*}, 杨彦伟^{1,2}, 孙鹏¹

¹中北大学电子测试技术重点实验室, 山西 太原 030051;

²吕梁学院物理系, 山西 吕梁 033000

摘要 为了提高土壤中重金属 Ba 元素定量分析的检测精度, 将腔体约束与传统激光诱导击穿光谱技术 (LIBS) 相结合, 选择 Ba II 495.709 nm 作为分析线, 建立了基于谱峰积分的单变量定标模型及多变量主成分回归 (PCR)、人工神经网络 (ANN) 定标模型, 对土壤中金属 Ba 元素进行定量分析。结果表明, 外加腔体约束 LIBS (CC-LIBS) 与传统 LIBS 相比, 增大了特征谱线的光谱强度及信噪比, 利用谱峰积分法对 Ba 元素分析时, 与传统 LIBS 相比 CC-LIBS 可以提高单变量定量分析精度, 定标曲线相关系数由 0.63 提高到了 0.84, 验证集平均相对误差 (MRE) 由 47.52% 降低到 23.44%, 且 Ba 元素的检出限由 64.73 减小到 37.86; 利用 CC-LIBS 结合多变量回归模型 PCR、ANN 分析 Ba 元素含量时, 进一步提高了 LIBS 的检测精度, 减小了土壤中基体效应的影响。多变量回归定标曲线相关系数分别为 0.941、0.999, 且验证集 MRE 分别为 9.93%、5.35%。该研究为 LIBS 技术应用于土壤品质检测提供了新思路。

关键词 激光光学; 激光诱导击穿光谱; 定量分析; 腔体约束; 多变量回归; 土壤

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202259.0530005

Analysis of Ba Content in Soil Based on Cavity Confinement LIBS Combined with Multivariate Regression

Liu Yekun¹, Hao Xiaojian^{1*}, Yang Yanwei^{1,2}, Sun Peng¹

¹Science and Technology on Electronic Test and Measurement Laboratory, North University of China, Taiyuan, Shanxi 030051, China;

²Department of Physics, Luliang University, Lüliang, Shanxi 033000, China

Abstract Cavity confinement was combined with traditional laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), using Ba II 495.709 nm as the analysis line to improve the quantitative analysis and detection of Ba in the soil. A univariate calibration model based on the spectral peak integration, multivariate principal component regression (PCR), and artificial neural network (ANN) calibration model was established to quantify the metal Ba content in the soil. Compared to traditional LIBS, cavity-confinement LIBS (CC-LIBS) increased the spectral intensity and signal-to-noise ratio of the characteristic spectrum. When Ba was analyzed using the spectral peak integration method, CC-LIBS could improve the precision of univariate quantitative analysis compared to traditional LIBS. CC-LIBS combined with multivariate regression model PCR and ANN was used to improve the detection accuracy of LIBS

收稿日期: 2021-07-06; 修回日期: 2021-08-16; 录用日期: 2021-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(52075504)、量子光学与光量子器件国家重点实验室开放课题(KF201907)、山西省自然科学基金(201901D111162)、广东省电子功能材料与器件重点实验室 2020 年开放基金(EFMD2020001Z)、山西省教育厅 2020 年度研究生教育创新计划(2020SY372)

通信作者: *NUOCHXJ69@163.com

and reduce the matrix effect in the soil on the content analysis. In addition, the correlation coefficient of calibration curve was improved from 0.63 to 0.84. The mean relative error (MRE) of the verification set was reduced from 47.52% to 23.44%, respectively. And the detection limit for Ba element was reduced from 64.73 to 37.86, respectively. CC-LIBS combined with multivariate regression model PCR and ANN was used to improve the detection accuracy of LIBS and reduce the matrix effect in the soil on the content analysis. The correlation coefficient of multivariate regression calibration curve were 0.941 and 0.999, respectively. And MREs of verification set are 9.93% and 5.35%, respectively. This research provides a new idea for the application of LIBS technology to soil quality testing.

Key words laser optics; laser-induced breakdown spectroscopy; quantitative analysis; cavity confinement; multivariate regression; soil

1 引言

随着工农业的迅速发展,环境污染已成为全人类广泛关注的问题,我国已经将环境保护列为一项基本国策。与大气和水质污染相比,土壤中重金属的污染源自长期累积且不易察觉,因此土壤中重金属元素含量的快速和高精度检测,对土壤污染治理有着重要意义。

作为一种新型的原子发射光谱技术^[1-4],激光诱导击穿光谱(LIBS)技术将激光能量聚焦于待测样品表面,产生的等离子体在冷却过程中发射出光谱,然后对激光诱导所获取的特征光谱进行分析,实现待测样品中元素含量的检测。与传统的化学分析法相比,该技术具有快速检测、可同时分析多种元素、样品无需进行预处理等优点,被广泛应用于冶金工业^[5-6]、生物医学^[7-8]、食品工业^[9-10]、地质分析^[11-12]等领域。

为了提高 LIBS 定量分析的精度,李红莲等^[13]利用纯 Al 作为基底,采用背景扣除法减少土壤中 Al 元素对 Ni 元素的干扰,并利用内标法对 Ni 元素进行定量分析拟合系数 R^2 为 0.997,但该方法受实验条件的限制,不利于实际的推广。罗微等^[14]利用谱线强度法、谱线积分法、洛伦兹拟合强度法三种单变量定标模型对土壤中 Pb 元素进行分析,结果表明三种单变量定标曲线对 Pb 元素的预测结果拟合系数 R^2 分别为 0.9180、0.9101、0.9143,但单变量法未考虑土壤中其他元素对待测元素的影响,因此会有较大误差。Akhtar 等^[15]将磁场和激光诱导击穿光谱相结合对土壤中的 Cr 元素含量进行检测,结果表明 Cr 元素的检测限(LOD)从 18.2 mg/kg 下降到 7.7 mg/kg,但未利用多变量对 Cr 元素分析比较。杜瑶等^[16]利用 LIBS 结合自吸收修正和偏最小二乘法回归(PLSR)对铁矿石酸度进行预测,结果表明,自吸收修正结合多变量回归对元素成分检测表现

出明显的优越性,但自吸收修正过程相对繁琐。Erlar 等^[17]利用多种多元回归方法,即最小二乘回归(PLSR)、套索回归(Lasso)和高斯回归(GPR)对土壤中多种元素含量进行预测,并且 Lasso 和 GPR 的性能要优于 PLSR,结果表明多元回归方法在定量分析中具有可行性。

本研究利用 LIBS 技术对土壤重金属元素 Ni 进行检测,分别分析 LIBS 在有腔体约束两种条件下 Ba II 495.709 nm 的谱线强度,通过研究不同采集延迟时间对 Ba II 495.709 nm 的谱线强度以及信噪比(SNR)的影响,确定实验最佳条件。利用单变量分析法中的谱峰积分法对两种 LIBS 条件下所获取的数据建模,并评估腔体约束 LIBS 对定量分析精度的影响。最后对比单变量分析法验证多变量回归分析中的主成分回归及神经网络算法可以降低土壤中基体效应的影响,提高 LIBS 的检测精度及稳定性。

2 实验部分

2.1 LIBS 实验装置

实验过程中所采用的仪器为一台美国 TSI 公司的 ChemReveal 集成式一体化台式激光诱导击穿光谱仪。该系统将激光器、光谱仪器以及样品仓集成于一体,采集光谱过程具有操作简单、灵敏度高等优点,能满足待测样品高精度、快速检测的需求。仪器中所配置的激光器为法国 Quantel 公司的 Nd:YAG 激光器,激光波长为 1064 nm。脉冲能量在 0~200 mJ 可调,分析深度在 1~100 μm 可调,分辨率延迟时间为 500 ns~1 ms,可以探测到的波长为 180~980 nm,且光谱仪的光谱分辨率 $< 0.09 \text{ nm}$ (半峰全宽)@220 nm。实验过程中将直径为 4 mm,高度为 3 mm 的铝制腔体薄片置于样品表面,计算机调节激光使其置于约束腔体的中心位置,带有约束腔体的 LIBS 实验装置如图 1 所示。

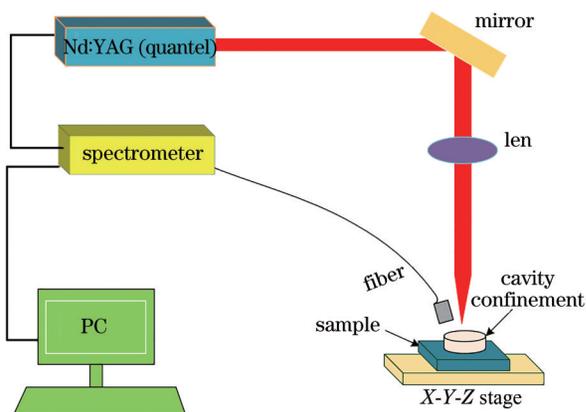


图 1 腔体约束 LIBS 实验装置图

Fig. 1 Cavity confinement LIBS experimental device diagram

2.2 样品制备

实验中所用土壤样品均来自中国不同省份,为水系沉积物成分分析标准物质,共计 9 组样品。为获取均匀的激光烧蚀土壤样品表面,分别称取 2.5 g 待测样品,并用台式粉末压片机将土壤粉末压制直径 28 mm,厚度约为 4 mm 的圆形土壤压片。土壤中重金属 Ba 元素的含量如表 1 所示。

表 1 土壤样品中 Ba 元素含量

Table 1 Contents of Ba element in soil samples

Sample number	Content of Ba element / (mg · kg ⁻¹)
1	1100
2	750
3	450
4	800
5	500
6	400
7	350
8	200
9	160

3 分析与讨论

3.1 特征谱线的选取

图 2 为激光能量设置在 60 mJ,采集延迟时间为 1 μs 的实验条件下对土壤进行烧灼,选择 Ba II 495.709 nm 作为分析钡元素的特征谱线。为避免外部环境对谱线的影响,在土壤表面选取 5 个点,设置激光能量使其连续激发 10 次,即每个土壤样本的光谱数据为 50 个光谱数据的平均值。对样品 1 在传统 LIBS、腔体约束 LIBS(CC-LIBS)两种方法下所采集到的光谱强度进行对比,如图 2 所示。从图

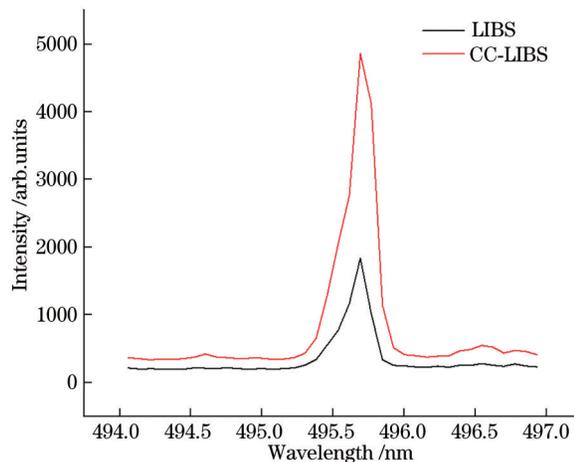


图 2 传统 LIBS 与 CC-LIBS 条件下 Ba 元素光谱对比图

Fig. 2 Comparison diagram of Ba element spectra under traditional LIBS and CC-LIBS

中可以观察到,CC-LIBS 采集到的光谱强度普遍高于传统 LIBS,Ba II 495.709 nm 特征谱线处的增强因子为 2.65。这是因为激光诱导产生的等离子体在约束腔的作用下,冲击波膨胀过程中遇到腔体壁后向中心反射,对正在膨胀的粒子进行压缩,最终实现谱线的增强^[18]。

3.2 延迟时间对谱线强度及信噪比的影响

光谱强度与光谱仪开始采集等离子体的时间有关。因此将光谱采集延迟时间设置在 0.5~5 μs 之间。分析传统 LIBS 以及 CC-LIBS 条件下延迟时间对 Ba II 495.709 nm 信噪比及谱线强度的影响,结果如图 3~4 所示。

从图 3~4 可以看到,与传统 LIBS 相比 CC-LIBS

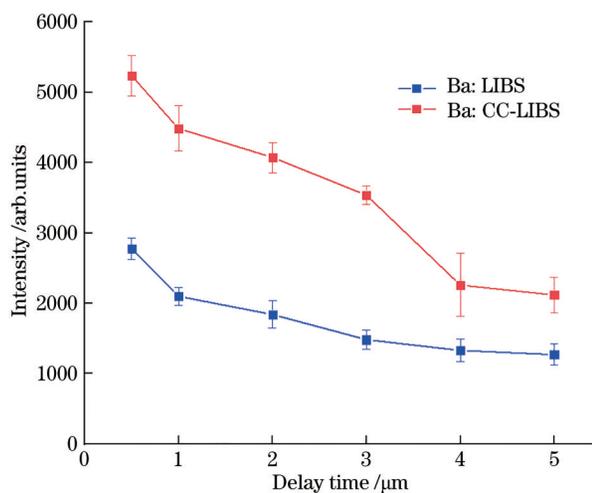


图 3 Ba II 495.709 nm 在两种 LIBS 条件下随延迟时间强度的变化

Fig. 3 Spectral intensity of Ba II 495.709 nm change with delay time under two LIBS conditions

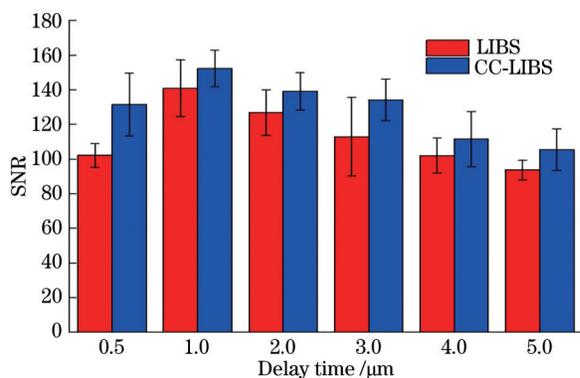


图 4 Ba元素在不同条件下的SNR

Fig. 4 SNR of Ba element under different conditions

可以增大光谱强度及信噪比。由于等离子体存活的时间异常短暂,当光谱采集延迟时间设置为0.5 μs时,采集到的等离子体数目最多,谱线强度达到最大,但噪声明显。随着采集时间的延长,等离子体衰减速

度变快,此时特征谱线强度降低、信噪比减小。当采集时间为1 μs时,CC-LIBS条件下Ba元素信噪比最大为152.54。因此在之后的定量分析中,设置激光能量为60 mJ,延迟时间为1 μs对样品连续击打50次后取平均值,以获得最优条件下的光谱数据。

3.3 LIBS定量分析

3.3.1 谱线强度积分法

单变量分析法利用激光等离子体发光机理,特征谱线强度与元素浓度满足赛伯-罗马金公式^[19],表示为

$$I = aC^b, \quad (1)$$

式中: I 为谱峰面积; C 为待测元素浓度; a 与等离子体激发过程相关,土壤样品中Ba元素浓度较低,因此自吸收系数 b 选1。随机选择1、2、3、5、7、9为训练集,剩余4、6、8作为验证集。结合传统单变量分析法中的谱峰积分法对土壤中Ba元素含量进行分析,结果如图5所示。

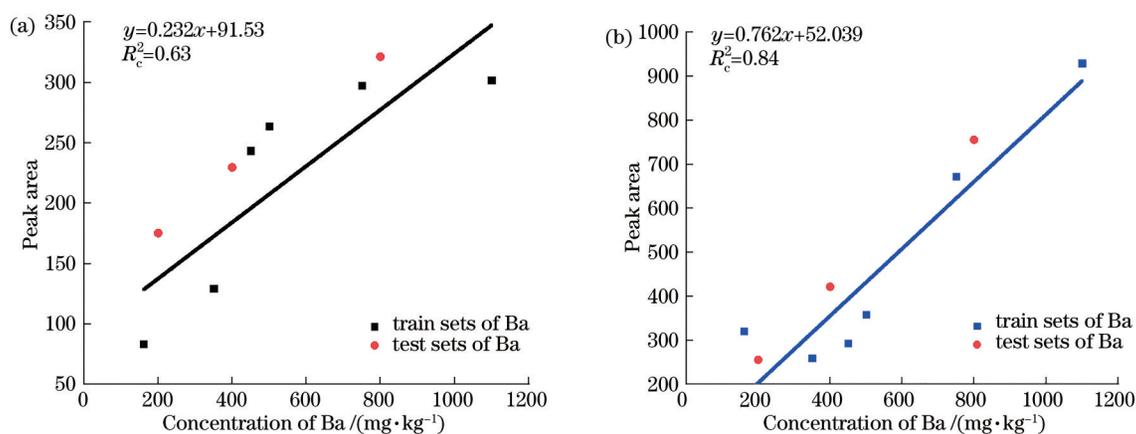


图 5 谱线强度积分法 Ba 元素定标曲线。(a) LIBS; (b) CC-LIBS

Fig. 5 Calibration curves of Ba element by spectral line intensity integration method. (a) LIBS; (b) CC-LIBS

实验结果表明,利用外加腔体约束 LIBS 增强光谱强度后,其定量分析精度也得到了提高,定标曲线相关系数 R^2 由 0.67 提高到 0.84。表 2 为谱线强度积分法在两种 LIBS 条件下,对土壤 Ba 元素含量的预测结果。在传统 LIBS 条件下,样本 4 的相对误差为 23.78%,样本 6 的相对误差为 48.94%,样本 8 的相对误差为 69.85%,平均相对误差(MRE)为 47.52%;CC-LIBS 条件下,Ba 元素含量的预测性能有所提升,样本 4、6、8 的相对误差分别为 15.43%、21.27%、33.62%,MRE 减小到了 23.44%。由于土壤中 Ba 元素含量较少,且受基体效应的影响较大,因此利用传统的谱线积分法并不能很好地实现对土壤中 Ba 元素含量的准确预测。

3.3.2 元素检出限

元素检出限作为评价 LIBS 性能的关键性指标,表示可以检测到元素的最小含量,计算公式^[20]为

$$L_{\text{LOD}} = \frac{3\delta}{k}, \quad (2)$$

式中: δ 为采集到的 10 次 LIBS 光谱数据特征谱线 Ba II 495.709 nm 背景信号标准偏差的平均值; k 值则为图 5 利用积分法得到的定标曲线的斜率。计算传统 LIBS 以及 CC-LIBS 条件下土壤中 Ba 元素检出限,计算结果如表 3 所示。

经上述分析可知,CC-LIBS 可以提高谱线积分法定标曲线的相关系数,且降低了 Ba 元素的检出限,因此在后续定量分析中,利用 CC-LIBS 条件下所获取的光谱数据构建土壤 Ba 元素多变量回归模型。

表 2 谱线积分法对土壤样品 Ba 元素含量的预测结果

Table 2 Prediction results of Ba element content in soil samples by spectral line integration method

Methods	Sample number	Real Ba contents	Predicted Ba contents	R_c^2	Relative Ba error / %	Mean relative error / %
Spectral line	4	800	990.30	0.63	23.78	47.52
intensity	6	400	595.77		48.94	
integral	8	200	339.69		69.85	
CC-LIBS and	4	800	923.46	0.84	15.43	23.44
spectral line	6	400	485.09		21.27	
intensity integral	8	200	267.24		33.62	

表 3 土壤中 Ba 元素检出限

Table 3 LOD of Ba element in soil samples

Codintion	δ	LOD / (mg·kg ⁻¹)
Traditional LIBS	5.006	64.73
CC-LIBS	9.845	38.76

3.3.3 多变量回归法

本文在对土壤中 Ba 元素进行多变量分析前,利用多元散射校正(MSC)及标准化对腔体约束增强的光谱数据做预处理,由于每一组光谱数据有 12248 个数据点,若将整条光谱数据作为多变量回归模型的输入变量,则会增大模型的复杂程度以及计算量。因此在 Python 环境下利用主成分分析(PCA)算法实现特征变量的降维,PCA 算法通过协方差矩阵计算主成分的贡献率,在反映样品信息的同时,可以有效地降低计算成本。由图 6 可知,前 9 个主成分的累积贡献率已达到 95.54%,结果表明 PCA 算法在降维的同时,可以保留 95.54% 的土壤主要信息。

由于土壤中所含元素众多,基体效应十分明显,传统单变量分析并不能满足实验要求精度,因

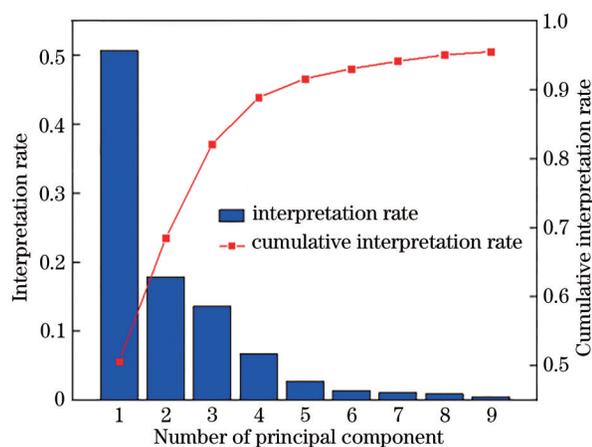


图 6 主成分累积贡献率图

Fig. 6 Cumulative contribution rate of principal components

此采用多变量回归模型中的主成分回归(PCR)、人工神经网络(ANN)对土壤中 Ba 元素含量分析。首先将 PCA 降维后的光谱数据作为多变量回归模型的输入变量,通过调节模型的参数获得最佳检测结果,实现 Ba 元素的定量分析。利用 PCR、ANN 对土壤 Ba 元素的定量分析结果如图 7 所示。

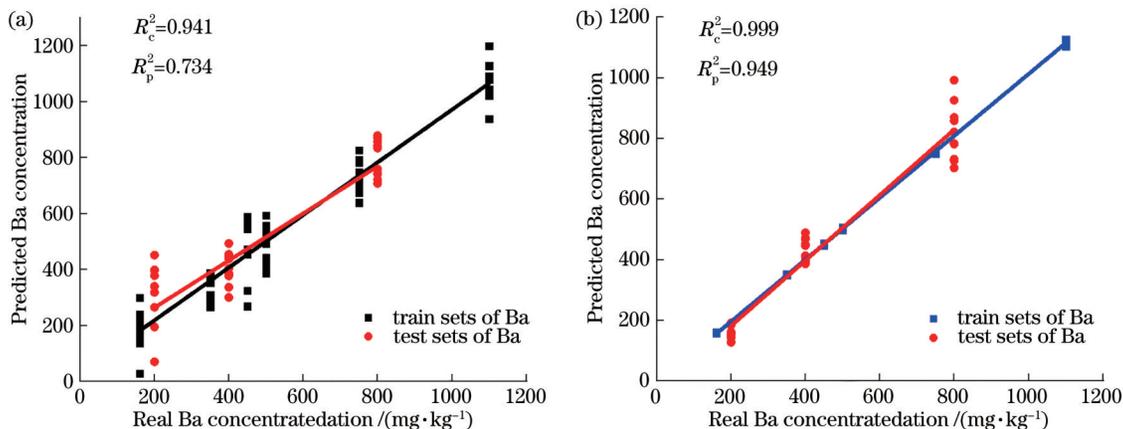


图 7 多变量分析法对 Ba 元素定标曲线。(a) PCR; (b) ANN

Fig. 7 Calibration curves of Ba element with multivariate analysis method. (a) PCR; (b) ANN

由图 7 以及表 4 可知,利用 PCR 对 Ba 元素进行定量分析时,训练集定标曲线相关系数 R_c^2 为 0.941,但在验证集中该模型对 Ba 元素的评估性能较差,相关系数 R_p^2 仅为 0.734;当利用 ANN 对 Ba 元素含量进行分析时,训练集相关系数 R_c^2 为 0.999,验证集相关系数 R_p^2 为 0.949。对比表 3 和表 4 的数据可知,多

变量分析法考虑了土壤中其他化学成分对 Ba 元素预测结果的影响,同时与 PCR 相比,ANN 模型在处理非线性数据时效果更优,此时验证集中 Ba 元素的平均相对误差最小为 5.35%,因此 ANN 模型可以较为准确地预估土壤中 Ba 元素含量。

表 4 多变量分析法对土壤样品中 Ba 元素含量的预测结果

Table 4 Prediction results of Ba element content in soil samples by multivariate analysis method

Method	Sample number	Real Ba contents	Predicted Ba contents	R_c^2	Relative Ba error / %	R_p^2	Mean Relative error / %
CC-LIBS+PCR	4	800	819.41	0.941	2.42	0.734	9.93
	6	400	432.84		8.21		
	8	200	161.67		19.16		
CC-LIBS+ANN	4	800	790.37	0.999	1.20	0.949	5.35
	6	400	373.11		6.72		
	8	200	216.31		8.15		

4 结 论

本文研究了腔体约束 LIBS 技术结合多变量回归 PCR、ANN 对土壤中 Ba 元素进行定量分析。实验结果表明 CC-LIBS 可以增大荧光强度和谱线信噪比;利用谱线强度积分法对 Ba 元素定标,与传统 LIBS 相比 CC-LIBS 条件下定标曲线相关系数由 0.63 提高到了 0.84,且元素检出限变低,极大地改善了 LIBS 的灵敏度;CC-LIBS 结合多变量回归 PCR、ANN 模型对 Ba 元素分析时,相关系数分别提高到了 0.941、0.999,同时 ANN 模型对验证集的预测误差最小,最大限度地降低了背景噪声及基体效应对结果的影响。在后续的工作中,可以对光谱增强方法如双脉冲增强、坑洞约束等以及土壤中其他微量元素含量检测展开研究。

参 考 文 献

- [1] Liu R W, Rong K, Wang Z Z, et al. Sample temperature effect on steel measurement using SP-LIBS and collinear long-short DP-LIBS[J]. *ISI International*, 2020, 60(8): 1724-1731.
- [2] Pan L J, Chen W F, Cui R F, et al. Adaptive selection method for analytical lines in laser-induced breakdown spectra[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(8): 0811001.
潘立剑, 陈蔚芳, 崔榕芳, 等. 激光诱导击穿光谱中分析谱线的自适应选择方法[J]. *中国激光*, 2020, 47(8): 0811001.
- [3] 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.
- [4] Fahad M, Farooq Z, Abrar M. Comparative study of calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy methods for quantitative elemental analysis of quartz-bearing limestone[J]. *Applied Optics*, 2019, 58(13): 3501-3508.
- [5] Jia Y H, Liu J. Study on simultaneous analysis method of inclusion size and content in steel by LIBS [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(8): 2611-2616.
贾云海, 刘佳. 激光诱导击穿光谱同时分析钢中夹杂物尺寸和含量的方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(8): 2611-2616.
- [6] Cui J L, Ma C H, Xu S B, et al. Quantitative analysis of Cr element and Ni element in LIBS molten steel based on free calibration method[J]. *Applied Laser*, 2018, 38(4): 644-648.
崔金龙, 马翠红, 徐少彬, 等. 基于自由定标法的 LIBS 钢液 Cr 元素和 Ni 元素的定量分析[J]. *应用激光*, 2018, 38(4): 644-648.
- [7] Gazali Z, Kumar R, Rai P K, et al. Discrimination of gallbladder stone employing laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and photoacoustic spectroscopy (PAS) [J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 260: 119948.

- [8] Cao L, Wang Y, Wu L, et al. Laser induced breakdown spectroscopy and its application in the pharmaceutical market[J]. Chinese Journal of Pharmaceutical Analysis, 2021, 41(1): 13-20.
曹玲, 王玉, 吴莉, 等. 激光诱导击穿光谱技术及其在药学中的应用[J]. 药物分析杂志, 2021, 41(1): 13-20.
- [9] He Y, Zhao Y Y, Zhang C, et al. Discrimination of grape seeds using laser-induced breakdown spectroscopy in combination with region selection and supervised classification methods[J]. Foods, 2020, 9(2): 199-213.
- [10] Lin Y Q, Tian Y, Chen Q, et al. Analysis of eight elements in cod by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Food Science, 2020, 41(14): 247-254.
林雨青, 田野, 陈倩, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术分析鳕鱼中 8 种元素含量[J]. 食品科学, 2020, 41(14): 247-254.
- [11] Shang D, Sun L X, Qi L F, et al. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy iron ore slurry based on cyclic variable filtering and nonlinear partial least squares[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(21): 2111001.
尚栋, 孙兰香, 齐立峰, 等. 基于循环变量筛选非线性偏最小二乘的 LIBS 铁矿浆定量分析[J]. 中国激光, 2021, 48(21): 2111001.
- [12] Zhang T T, Shu R, Liu P X, et al. Elemental analysis of rock with remote laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(2): 594-598.
章婷婷, 舒嵘, 刘鹏希, 等. 远程激光诱导击穿光谱技术分析岩石元素成分[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(2): 594-598.
- [13] Li H L, Wang H B, Kang S S, et al. LIBS experimental study of eliminating the interference of Al element in soil base based on background subtraction method[J]. Infrared and Laser Engineering, 2021, 50(1): 20200136.
李红莲, 王红宝, 康沙沙, 等. 基于背景扣除法消除土壤基底中 Al 元素干扰的 LIBS 实验研究[J]. 红外与激光工程, 2021, 50(1): 20200136.
- [14] Luo W, Tian P, Dong W T, et al. Detection of Pb contents in soil using LIBS coupled with univariate calibration curve methods[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(3): 886-891.
罗微, 田彭, 董文韬, 等. LIBS 结合单变量定标法对土壤中铅元素含量检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(3): 886-891.
- [15] Akhtar M, Jabbar A, Mehmood S, et al. Magnetic field enhanced detection of heavy metals in soil using laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2018, 148: 143-151.
- [16] Du Y, Li M G, Wang P, et al. Acidity analysis of iron ore based on laser-induced breakdown spectroscopy coupled with self-absorption correction and partial least squares[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(12): 105-111.
杜瑶, 李茂刚, 王萍, 等. 激光诱导击穿光谱技术结合自吸收修正和偏最小二乘法的铁矿石酸度分析[J]. 冶金分析, 2020, 40(12): 105-111.
- [17] Erler A, Riebe D, Beitz T, et al. Soil nutrient detection for precision agriculture using handheld laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and multivariate regression methods (PLSR, lasso and GPR)[J]. Sensors, 2020, 20(2): 418-435.
- [18] Wang Q Y, Chen A M, Zhang D, et al. The role of cavity shape on spatially confined laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Physics of Plasmas, 2018, 25(7): 073301.
- [19] Hao X J, Ren L, Yang Y W, et al. Quantitative analysis of carbon in coal based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser Technology, 2020, 44(2): 232-236.
郝晓剑, 任龙, 杨彦伟, 等. 煤中激光诱导击穿光谱的碳元素定量分析[J]. 激光技术, 2020, 44(2): 232-236.
- [20] Niu J M, Lu J Q, Li Y K. Determination of cadmium in rice using laser-induced breakdown spectroscopy combined with film preparation[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2021, 58(17): 1730001.
牛金明, 卢景琦, 李永康. 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[J]. 激光与光电子学进展, 2021, 58(17): 1730001.