

激光与光电子学进展

基于激光诱导击穿光谱技术对防晒霜中镉元素检测

李永康, 卢景琦*, 江冰

武汉理工大学理学院, 湖北 武汉 430070

摘要 防晒霜作为常见半流体物质,利用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术直接烧蚀并检测很难得到较好的效果,为此采用薄膜制样的方法对防晒霜样品进行预处理。探讨了薄膜厚度和基底材料种类对光谱信号的影响,确定了LIBS检测的最优实验条件。在最优条件下检测,经线性拟合计算得到Cd元素的检测限为 $2.17 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,此检测限已达到了国家规范要求。实验结果证明了LIBS技术可用于防晒霜中重金属元素定量分析,这为化妆品中重金属元素检测提供了依据。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱技术; 防晒霜; 薄膜制样; 镉

中图分类号 O433

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP220508

Detection of Cadmium in Sunscreen Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Technology

Li Yongkang, Lu Jingqi*, Jiang Bing

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

Abstract Sunscreen is a common semi-fluid substance, and it is difficult to obtain better results by direct ablation and detection by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS). The effects of film thickness and substrate material types on spectral signals were discussed, and the optimal experimental conditions for LIBS detection were determined. Under optimal conditions, the detection limit of Cd element was calculated by linear fitting to be $2.17 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, which has reached the national standard. The results prove that LIBS technology can be used for the quantitative analysis of heavy metal elements in sunscreen, which provides a basis for the detection of heavy metal elements in cosmetics.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy technology; sunscreen; film preparation; cadmium

1 引言

长期的太阳辐射会对人的皮肤造成损害,现如今防晒的方式也变得多种多样,如防晒霜、防晒衣等^[1]。太阳光到达地面,对人体皮肤有害的主要为长波黑斑效应紫外线(UVA, 320~400 nm)和中波红斑效应紫外线(UVB, 280~320 nm)辐射。在防晒霜的制备中,添加金属氧化物(氧化钛或氧化锌等)可以提高其防晒效果。氧化钛可以预防UVB的辐射,而氧化锌对UVA和UVB都有较好的预防效果,且对UVA预防效果优于氧化钛^[2-4]。氧化锌的主要原料是自然界中的闪锌矿,闪锌矿中含有大量的重金属元素,如铅、镉等^[5]。受限于提炼工艺不够完善,成品防晒霜中可能还存在这些重金属元素。而长期使用镉元素超标的防晒霜,会造成慢性中毒,损害人体的血液循环系统、呼吸系统、

神经系统等^[6]。2015年颁布的《化妆品安全技术规范》中规定防晒霜内镉元素质量比不得超过 $5 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ ^[7]。因此在防晒霜上市前对其中的镉元素进行抽检是十分重要的。

传统的元素检测方法有原子吸收光谱法、原子荧光光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法等^[8-10]。这些技术在元素检测中取得了较好的效果,但是对样品和操作人员都提出了一定的要求,且实验设备庞大、价格昂贵,极大地阻碍了商业化推广的进程。激光诱导击穿光谱技术具有快速全元素检测、样品制备简单等众多优势,在农业、材料、煤质分析、生物医学等领域均有广泛的应用^[11-14]。

目前,关于激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对化妆品中的金属元素检测已经取得一些研究进展^[15-17]。Sperança等^[18]采用LIBS技术检测防晒霜中的钛含量,

收稿日期: 2022-01-11; 修回日期: 2022-02-19; 录用日期: 2022-03-14; 网络首发日期: 2022-03-25

通信作者: *Lujingqi@whut.edu.cn

应用单变量与多元校正相结合处理实验数据,结果显示,LIBS技术对防晒霜中金属元素检测具有巨大潜力。Liu等^[19]采用超声辅助萃取样品方法与LIBS技术相结合来检测化妆品中的铅和镉等重金属元素,通过将已知量的分析物添加到提取的溶液中,采用标准添加法进行元素定量,建立了具有良好线性度的铅和镉的校准曲线。但此方法需要引入化学的操作过程,增加了处理的流程和时间,削弱了LIBS技术快速检测的优势。Menneveux等^[20]采用LIBS技术直接测定防晒霜中的钛含量,利用薄膜间接烧蚀法来降低基质效应,通过选用钛的不同谱线预测浓度,最终取得了较好的预测效果,但未涉及有毒重金属元素方面的研究。目前,对半流体物质处理比较好的方法是萃取技术和薄膜制样,相比于萃取技术,薄膜制样^[21-22]不需要复杂的化学品或额外的装置,操作上也比萃取更加方便易推广,还可以极大地保留LIBS技术快速检测的优势,而关于基底材料的种类与样品的厚度方面,目前研究较少。

本文的工作主要是采用薄膜制样的预处理方法,与LIBS技术相结合对防晒霜中的镉元素进行检测。然

后,研究了LIBS技术对防晒霜样品中镉元素检测的最佳实验条件,并在此条件下,对镉元素进行了定量分析。

2 实验部分

2.1 实验装置

图1为实验装置示意图。采用Nd:YAG激光器(Dawa-300,北京镭宝光电技术有限公司,北京)对防晒霜样品进行激发,激光波长为1064 nm,脉冲宽度为10 ns,固定工作频率为1 Hz,输出激光能量为0~300 mJ可调。由激光器发出的激光经反射镜多次反射后垂直入射到焦距为50 mm的聚焦透镜上,通过聚焦透镜会聚在样品表面激发产生等离子体光谱。等离子体光谱信息由光纤探头收集并送入光纤中,经光纤传输至光谱仪(AvaSpec-ULS2048CL, Avantes, 荷兰)中处理。光谱仪采集光谱范围为200~860 nm,分辨率为0.1 nm,积分时间30 μ s~2 s可调。光谱仪处理完成之后交由计算机进行存储显示。在激光器与光谱仪之间由数字延时器(DG645, Stanford Research Systems, 美国)进行延时控制。

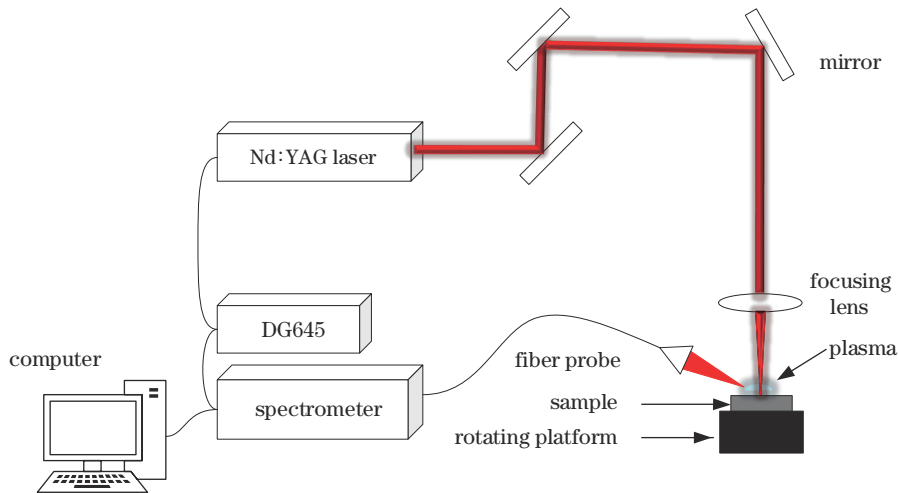


图1 LIBS实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of LIBS experimental setup

2.2 样品制备

防晒霜于网上商城购得。首先采用石墨炉原子吸收光谱法(GFAAS)检测空白防晒霜,其Cd元素的质量比为 $0.42 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,符合国家标准。防晒霜样品分为参考样品(S1~S7)和测试样品(T1~T3),两组均在万级洁净室通过空白防晒霜与Cd的标准溶液(Cd质量浓度为 $1000 \mu\text{g}\cdot\text{mL}^{-1}$)均匀混合而成。采用多功能电子天平(最大称量120 g,实际分度值为0.1 mg,重复性误差为0.2 mg)称取1 g的空白防晒霜于培养皿中,

加入0.5 mL去离子水,用微量可调移液器取一定量Cd标准溶液滴入其中,充分搅拌后将所得混合液放入323.15 K的恒温箱干燥15 min,完成后作为样品用于检测,各样品元素的质量比如表1所示。

准备一个载玻片,用去离子水洗净干燥后作为基底。实验中采用旋涂仪(KW-4A数字型旋涂机,转速500~8500 r/min可调)对样品进行处理,旋涂仪转速设置为7000 r/min,旋转时间固定为15 s,利用 $h = V/S$ 计算得到薄膜厚度为 $12.4 \mu\text{m}$,关于样品厚度的具体计算

表1 防晒霜样品中Cd元素的质量比

Table 1 Mass ratio of Cd element in sunscreen samples

Sample	S1	S2	S3	S4	S5	S6	S7	T1	T2	T3
Mass ratio / ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	5	10	20	30	50	60	80	40	70	100

文献[23]已经有详细的介绍。当降低旋涂仪转速时,实际所观察到的样品覆盖范围均匀性较差,故在薄膜厚度大于 12.4 μm 时,实验采用在载玻片上贴一定数量的胶带(胶带数量范围为 0~4,每个胶带厚度为 50 μm),胶带中挖去一个 1 cm \times 1 cm 的凹槽区,先用移液枪吸取适量防晒霜样品,接着将吸取的样品滴在基底表面的空间

凹槽区,使用移液枪头来回引导,让其在凹槽中尽量均匀分布,制备过程如图 2 所示。同时,为了保持厚度的稳定性,滴入的样品质量尽量保持稳定。当直接在玻璃基底上涂抹样品时,计算得到薄膜厚度为 33.8 μm 。关于测量方案,为减小实验误差,每组防晒霜样品测量 10 个重复光谱,每个重复光谱为 50 次烧蚀平均。

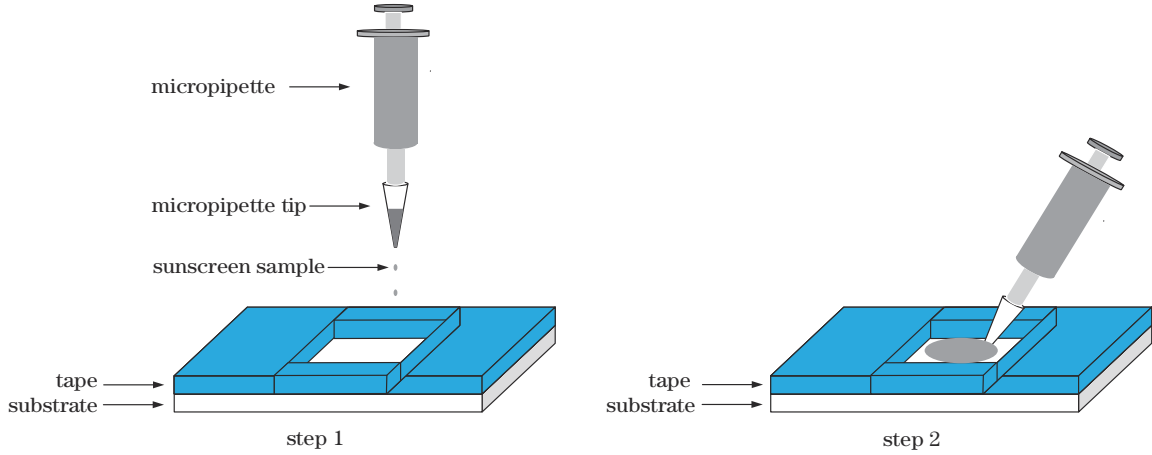


图 2 防晒霜薄膜样品制备图

Fig. 2 Sunscreen film sample preparation diagram

3 分析与讨论

3.1 谱线选择

以载玻片为基底,先对其进行检测。制作 Cd 质量比为 50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的防晒霜样品,在玻璃基板上对其直接激发,图 2 是载玻片与 50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的薄膜样品在 214~230 nm 处的光谱强度对比图。对于干净载玻片,可以看到,在 Cd II 214.44 nm、Cd II 226.50 nm、Cd I 228.80 nm 处没有出现特征谱线,说明基底材料并无 Cd 元素干扰。而对于 Cd 质量比为 50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的防晒霜样品,这三条谱线均有较高的强度,故而选取这三条谱线进行分析讨论。

3.2 实验参数优化与分析

激光诱导产生等离子体光谱强度与多种因素有关,如激光脉冲能量、光谱仪延迟时间、基底材料和薄膜厚度等。为了得到最佳的光谱效果,必须考虑这些参数。文献[24]已经讨论过延迟时间和激光脉冲能量等因素,本文主要探讨薄膜厚度以及基底料对光谱强度的影响,选用 Cd 质量比为 50 $\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的样品来进行实验优化。

激光器的工作频率设置为 1 Hz,脉冲能量固定为 150 mJ,脉宽为 7 ns,光谱仪的积分时间为 30 μs ,延时器的延时时间为 1 μs 。基底材料选择载玻片,并选择不同厚度的样品进行检测。图 3 中显示了 Cd II 214.44 nm、Cd II 226.50 nm 和 Cd I 228.80 nm 处的谱线以及信噪比(SNR,指同一条件下薄膜样品与空白样品在某一谱线处的强度之比)与薄膜厚度的关系:当薄膜厚度小于 33.8 μm 时,随着薄膜厚度的增加,

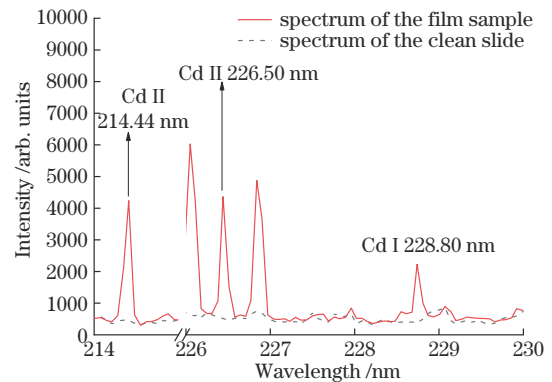


图 3 薄膜样品与干净载玻片对比图

Fig. 3 Spectral comparison between the film sample and a clean slide

Cd II 214.44 nm、Cd II 226.50 nm 和 Cd I 228.80 nm 处的强度也增加,SNR 也逐渐提高;当薄膜厚度大于 33.8 μm 时,随着薄膜厚度的增加,Cd II 214.44 nm、Cd II 226.50 nm 和 Cd I 228.80 nm 处的强度也减小,SNR 也逐渐变小。由此说明薄膜样品最佳激发厚度为 33.8 μm 。

为分析薄膜厚度对光谱强度的影响效果,采用等离子体温度进行表征。等离子体温度由 Boltzmann 斜线法^[25-26]计算给出,理论计算公式为

$$\ln \frac{I_{ki} \lambda_{ki}}{A_{ki} g_k} = \ln \frac{N_s(T)}{U_s(T)} - \frac{E_k}{K_B T}, \quad (1)$$

式中: I_{ki} 为谱线强度; λ_{ki} 为对应波长; A_{ki} 为跃迁几率; g_k 为统计权重; $U_s(T)$ 为配分函数; $N_s(T)$ 为总粒子数密度; E_k 为能级能量; K_B 为玻尔兹曼常数; T 为等离子

体激发温度。

对于不同薄膜厚度的样品,基底材料均为载玻片,选取 Si I 243.51 nm、Si I 263.13 nm、Si I 298.76 nm、Si I 390.55 nm 进行计算。图 4 展示了 33.8 μm 薄膜样品的 Boltzmann 斜线图,计算得到等离子体温度为 8473 K,采用同样的方法得到 12.4 μm、83.8 μm、

133.8 μm、183.8 μm、233.8 μm 厚度样品等离子体温度分别为 8318 K、8375 K、8314 K、7760 K、7218 K,计算所得结果与实验测得的光谱强度趋势基本一致。这说明当薄膜厚度为 33.8 μm 时,激光所产生等离子体辐射最强,光谱仪所接收到的光谱强度也最大。

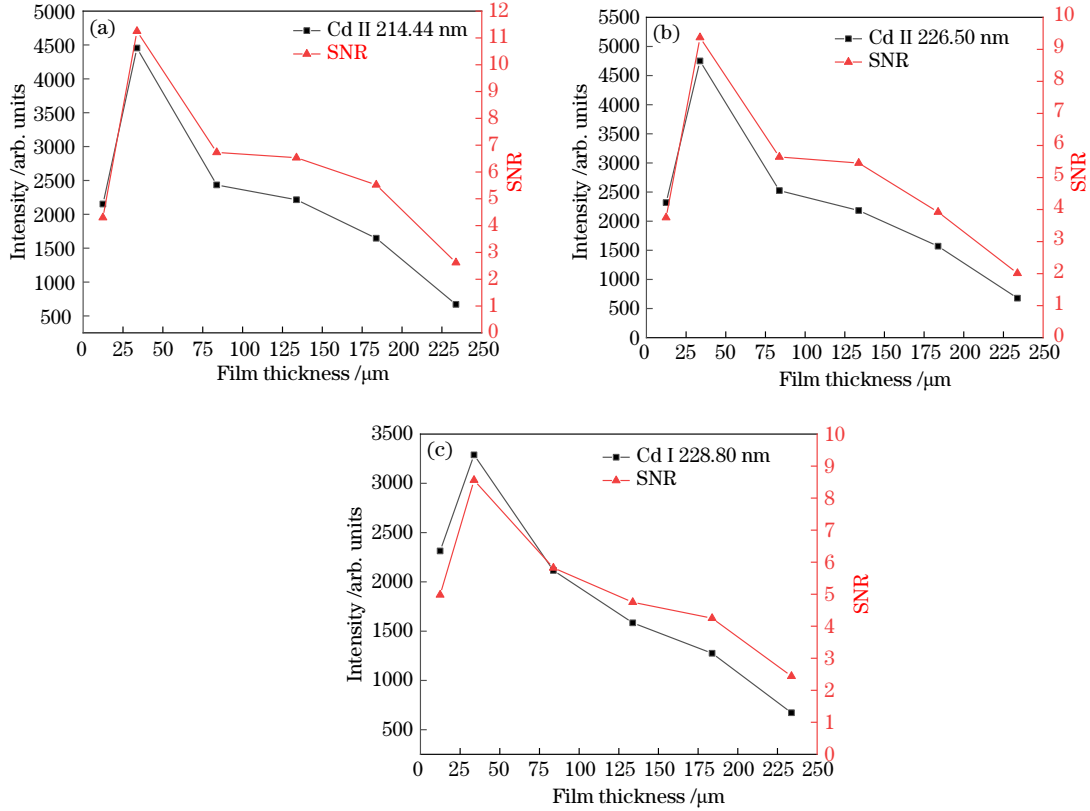


图 4 镉谱线强度和 SNR 与薄膜厚度关系。(a) Cd II 214.44 nm; (b) Cd II 226.50 nm; (c) Cd I 228.80 nm

Fig. 4 Relationship between cadmium line intensity and SNR and film thickness. (a) Cd II 214.44 nm; (b) Cd II 226.50 nm; (c) Cd I 228.80 nm

激光脉冲的前沿能量用于击穿防晒霜样品,后沿用于基底材料的激发。当达到玻璃基底的烧蚀阈值时,便会在烧蚀处产生等离子体并向外膨胀。由于等离子体附近温度可达数万开尔文,此时会瞬间烧蚀激发点上方的样品,样品表面便产生等离子体并与初始等离子体融合形成混合等离子体,最终的光谱中也含有这两种材料的谱线信息,薄膜的厚度会直接影响基底产生的初始等离子体的强度。当样品厚度小于 12.4 μm 时,薄膜过薄样品总量偏少,导致激光烧蚀样品量太小,因而在检测过程中,光谱仪所接收到的信号强度不高,此时增加薄膜样品厚度还可以增强光谱强度;当样品厚度大于 83.8 μm 时,薄膜较厚,激光需要较多的前沿能量去击穿样品,这必然会导致后沿能量减少,激发基底材料的能量更少,则产生初始等离子体将减弱,混合等离子体也减弱,最后导致光谱强度变弱。因此在后续实验中,薄膜厚度选用 33.8 μm 为最优值。

在实验中选择两种金属基底(铝片,纯度大于 99.99%;锌片,纯度大于 99.99%)以及两种非金属基底(载玻片,主要成分为 SiO₂;陶瓷,主要成分为 Si₃N₄)。从图 5 可以看到,四种基底在 213~230 nm 处

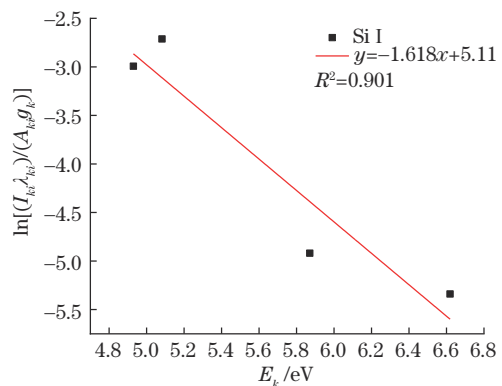


图 5 薄膜样品等离子体温度计算拟合曲线

Fig. 5 Calculating fitting curve of plasma temperature of thin film sample

光谱强度图,玻璃基的光谱信号最强,锌基和铝基次之,陶瓷效果一般,说明不同的基底材料对于最终的光谱信号存在较大的影响。为了得到最佳的光谱效果,后续选取玻璃基底进行实验。

为分析基底对光谱信号的影响,计算了不同基底

所产生的混合等离子体温度。表 2 展示了选取的谱线以及计算得到的混合等离子体温度。玻璃基混合等离子体温度最高,锌基和铝基次之,陶瓷较低,计算结果与实验所得光谱强度变化基本一致。

表 2 不同基底等离子体温度对比

Table 2 Comparison of plasma temperature under different substrates

Base material	Wavelength /nm	Plasma temperature /K
Glass	Si I 243.51, Si I 263.13, Si I 298.76, and Si I 390.55	8473
Zn	Zn II 250.20, Zn II 255.79, Zn II 257.07, and Zn II 276.40	7329
Al	Al I 221.01, Al I 226.91, Al I 256.80, Al I 257.51, Al I 265.25, Al I 266.04, Al I 308.22, and Al I 309.27	6149
Ceramics	Si I 243.51, Si I 263.13, Si I 298.76, and Si I 390.55	4620

3.3 校准曲线和检测限

优化实验参数后,在相同的条件下利用 LIBS 技术对这一系列浓度梯度样品进行检测。检测限 (LOD) 的计算方法由 $D_{LOD} = 3\sigma/k$ 给出。其中, σ 表示空白样品在某一谱线处的标准偏差, k 表示校准曲线的斜率。Cd 元素三条谱线 (Cd II 214.44 nm、Cd II 226.50 nm 和 Cd I 228.80 nm) 的校准曲线如图 6 所示,表 3 显示了不同 Cd 谱线 LOD 值的对比。Cd 在 214.44 nm 处 LOD 值最低,可达 $2.17 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, 满足国家检测标准要求^[7]。

表 3 不同 Cd 谱线所得的 LOD 值的对比

Table 3 Comparison of LOD values obtained from different Cd spectral lines

Wavelength /nm	R^2	Standard deviation	LOD /($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
Cd II 214.44	0.988	52.34	2.17
Cd II 226.50	0.979	69.66	2.72
Cd I 228.80	0.979	60.31	3.93

表 4 不同化妆品预处理方法及其结果对比

Table 4 Comparison of different cosmetic pretreatment methods and their results

Type	Wavelength /nm	Process	LOD /($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Reference
Lipstick	Cd I 361.10	Froze	2.00	[15]
Soap	Cr I 425.43	Press	2.30	[27]
Sunscreen	Cd II 214.44	Film	2.17	Proposed

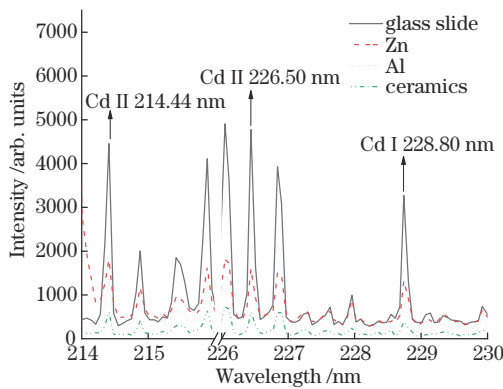


图 6 四种基底的 Cd 谱线光谱强度图

Fig. 6 Cd spectral intensity map of four substrates

为了更好地说明薄膜制样的可行性,表 4 列举了其他常见的化妆品预处理方法以及检测限。这些方法

取得了较高的灵敏度,但是样品预处理复杂,且不适用于半流体物质,而薄膜制样能在简单快速检测的同时,达到较低检测限,极大简化了预处理的复杂性。

3.4 LIBS 技术的预测能力

本文制作了三组不同浓度的防晒霜样品,采用 GFAAS 进行检测,并与 LIBS 检测的结果进行比较,检测结果对比如表 5 所示。Cd 的三条谱线处相对误差 (RE) 均在 7% 以内,这表明 LIBS 技术检测防晒霜样品具有较好的预测能力。

表 5 薄膜样品的 GFAAS 检测值与 LIBS 预测值对比

Table 5 Comparison of GFAAS detected value and LIBS predicted value of film samples

GFAAS detection value /($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Cd II 214.44 nm		Cd II 226.50 nm		Cd I 228.80 nm	
	LIBS predicted value /($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE /%	LIBS predicted value /($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE /%	LIBS predicted value /($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	RE /%
42.08	41.43	1.54	42.70	1.47	42.58	1.19
71.27	74.05	3.90	75.79	6.34	73.04	2.48
96.84	102.49	5.83	100.95	4.24	97.75	0.94

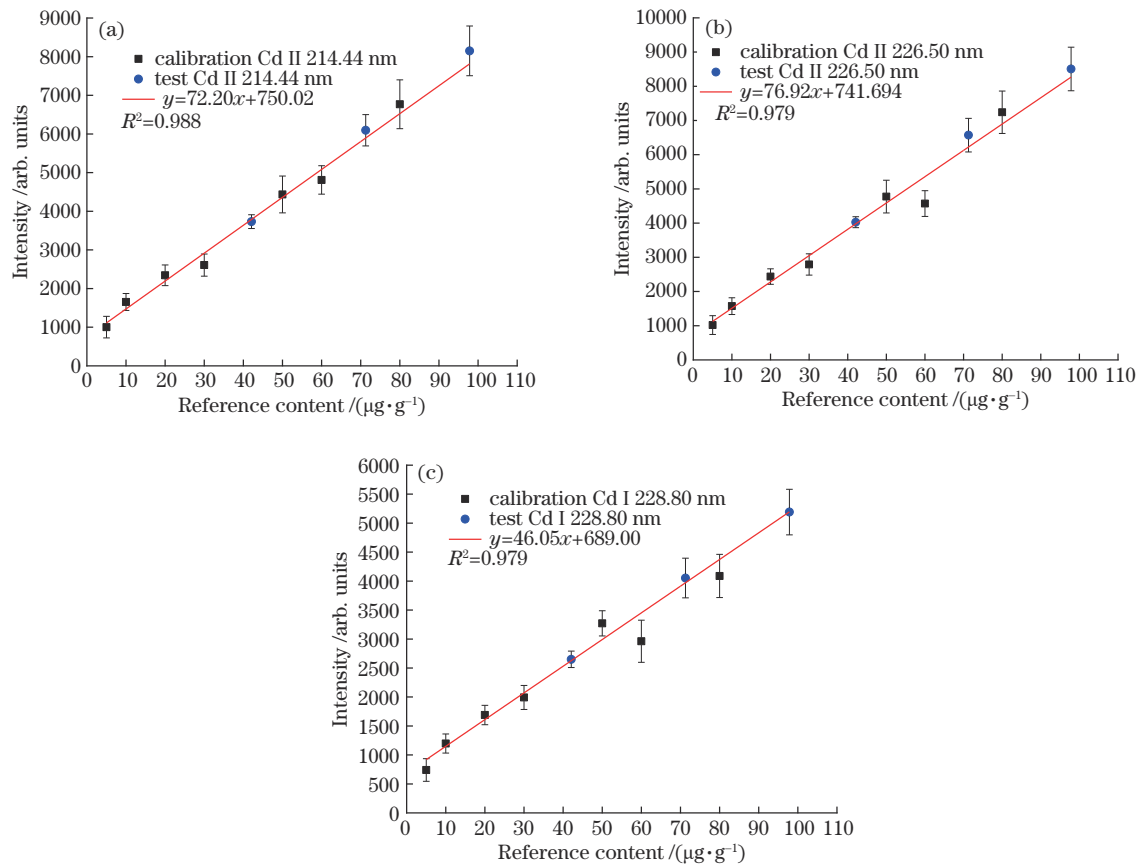


图 7 Cd 谱线强度的线性拟合。(a) Cd II 214.44 nm; (b) Cd II 226.50 nm; (c) Cd I 228.80 nm

Fig. 7 Linear fitting of Cd spectral line intensity. (a) Cd II 214.44 nm; (b) Cd II 226.50 nm; (c) Cd I 228.80 nm

4 结 论

薄膜制样的预处理方法不仅可以增强传统 LIBS 技术的精确度,还保留了快速检测的优势。本文采用 Cd 质量比为 $50 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 的样品进行实验,研究了薄膜厚度和基底材料对光谱信号的影响,结果表明,在薄膜厚度为 $33.8 \mu\text{m}$ 时,LIBS 技术对样品产生的光谱信号最为显著。对于基底材料,选取了四种基底进行比较,结果显示,玻璃基底的光谱信号最强,锌基次之,铝基和陶瓷效果一般,最终选择载玻片作为基底。通过 Boltzmann 斜线法计算了不同薄膜厚度与基底材料的等离子体温度,与实验所测的光谱强度基本一致,说明等离子体温度与光谱强度正相关。采用标准加入法制作了一系列样品,建立了 Cd 的校准曲线,在 Cd II 214.44 nm 处拟合效果最好, R^2 为 0.988,检测限为 $2.17 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,符合国家检测标准。说明 LIBS 技术可以用于防晒霜中的 Cd 元素检测。后续如果可以与其他算法如支持向量机、极限学习机等一起使用,还有望进一步优化实验结果。

参 考 文 献

[1] Mbbs Y M, Jinah Yoo MBChB M. History of sunscreen: an updated view[J]. Journal of Cosmetic Dermatology, 2021, 20(4): 1044-1049.

[2] Paiva J P, Diniz R R, Leitão A C, et al. Insights and controversies on sunscreen safety[J]. Critical Reviews in Toxicology, 2020, 50(8): 707-723.

[3] 曹小华, 肖铎. 防晒霜紫外线透光率的测定及防晒效果分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(11): 3098-3100.

Cao X H, Xiao D. Measure of sunscreen cream transmittance in UV wave range and analysis of Sun protection effect[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(11): 3098-3100.

[4] 邵二磊. 防晒霜中纳米氧化锌和氧化钛在小鼠体内的代谢分布及口服毒性研究[D]. 上海: 上海大学, 2015: 12-14.

Shao E L. The acute oral toxicity and biodistribution of sunscreen formulations containing zinc oxide and titanium dioxide nanoparticles in mice[D]. Shanghai: Shanghai University, 2015: 12-14.

[5] 张建, 魏怀瑞, 杨瑞东, 等. 贵州都匀牛角塘铅锌矿区选矿尾矿中重金属元素分布特征研究[J]. 有色金属工程, 2018, 8(1): 122-127.

Zhang J, Wei H R, Yang R D, et al. Study on distribution characteristics of heavy metals in tailings from Niujiatong lead-zinc mine area, Duyun City, Guizhou Province[J]. Nonferrous Metals Engineering, 2018, 8(1): 122-127.

[6] 胡鑫. 化妆品中有害重金属及激素成分的分析[D]. 沈阳: 沈阳师范大学, 2020: 10-15.

Hu X. Analysis of harmful heavy metals and hormone components in cosmetics[D]. Shenyang: Shenyang Normal

- University, 2020: 10-15.
- [7] 崔晓娇, 汪辉, 周鹏, 等. 电感耦合等离子体质谱法同时测定化妆品中铅、镉、砷的不确定度评定[J]. 日用化学产品科学, 2019, 42(12): 27-31.
Cui X J, Wang H, Zhou P, et al. Uncertainty evaluation for simultaneous determination of lead, cadmium and arsenic in cosmetics by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. *China Detergent & Cosmetics*, 2019, 42(12): 27-31.
- [8] 王振华, 姜蕾. AAS 标准曲线法和标准加入法测定聚氯乙烯铝中铅和镉的方法比较[J]. 净水技术, 2019, 38(12): 6-11.
Wang Z H, Jiang L. Comparison of AAS standard curve and standard addition methods for determination of Pb and Cd in polyaluminium chloride[J]. *Water Purification Technology*, 2019, 38(12): 6-11.
- [9] 晏廷照, 李佳华, 陈艳晶. 原子荧光光谱法测定山药中砷、汞、镉、铅的含量[J]. 轻纺工业与技术, 2020, 49(7): 120-121.
Yan T Z, Li J H, Chen Y J. Determination of arsenic, mercury, cadmium and lead in yam by atomic fluorescence spectrometry[J]. *Light and Textile Industry and Technology*, 2020, 49(7): 120-121.
- [10] 潘沛玲. 电感耦合等离子体发射光谱法检测废水中重金属离子[J]. 化学与生物工程, 2021, 38(4): 56-58, 68.
Pan P L. Detection of heavy metal ions in wastewater by inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. *Chemistry & Bioengineering*, 2021, 38(4): 56-58, 68.
- [11] 杨柳, 杨海波, 张加康, 等. 激光诱导击穿光谱技术测定土壤和植物中养分及重金属的研究进展[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(23): 230005.
Yang L, Yang H B, Zhang J K, et al. Review on determination of nutrients and heavy metals in soils and plants by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(23): 230005.
- [12] 董丽丽, 刘世明, 修俊山. 基于磁控溅射技术的铜钢镱硒纳米薄膜的 LIBS 定量分析方法研究[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(23): 233003.
Dong L L, Liu S M, Xiu J S. Quantitative analysis of Cu(In, Ga)Se₂ thin films deposited by magnetron sputtering technology using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(23): 233003.
- [13] 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.
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.
- [14] 罗贤锋. 准分子激光诱导击穿光谱生物组织元素成像技术研究[D]. 合肥: 合肥工业大学, 2019: 20-24.
Luo X F. Study on elemental imaging technology of biological tissues by excimer laser induced breakdown spectroscopy[D]. Hefei: Hefei University of Technology, 2019: 20-24.
- [15] Gondal M A, Seddigi Z S, Nasr M M, et al. Spectroscopic detection of health hazardous contaminants in lipstick using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 175(1/2/3): 726-732.
- [16] Abrar M, Iqbal T, Fahad M, et al. Determination of hazardous ingredients in personal care products using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser Physics*, 2018, 28(5): 056002.
- [17] Gondal M A, Dastageer M A, Al-Adel F F, et al. Detection of highly toxic elements (lead and chromium) in commercially available eyeliner (kohl) using laser induced break down spectroscopy[J]. *Optics & Laser Technology*, 2015, 75: 99-104.
- [18] Sperança M A, Andrade D F, Castro J P, et al. Univariate and multivariate calibration strategies in combination with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to determine Ti on sunscreen: a different sample preparation procedure[J]. *Optics & Laser Technology*, 2019, 109: 648-653.
- [19] Liu Y C, Chu Y W, Hu Z L, et al. High-sensitivity determination of trace lead and cadmium in cosmetics using laser-induced breakdown spectroscopy with ultrasound-assisted extraction[J]. *Microchemical Journal*, 2020, 158: 105322.
- [20] Menneveux J, Wang F, Lu S, et al. Direct determination of Ti content in sunscreens with laser-induced breakdown spectroscopy: line selection method for high TiO₂ nanoparticle concentration[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 109: 9-15.
- [21] Sperança M A, Pomares-Alfonso M S, Pereira-Filho E R. Analysis of Cuban nickeliferous minerals by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): non-conventional sample preparation of powder samples[J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(5): 533-540.
- [22] Lazic V, Fantoni R, Palucci A, et al. Sample preparation for repeated measurements on a single liquid droplet using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(4): 670-677.
- [23] 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.
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.
- [24] 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.
Niu J M, Lu J Q, Li Y K. Cadmium detection in rice using laser-induced breakdown spectroscopy combined with film preparation[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(17): 1730001.
- [25] 林泽浩, 李润华, 姜银花, 等. 靶增强正交双脉冲激光诱导击穿光谱的信号增强机制研究[J]. 中国激光, 2021, 48(24): 2411001.

- Lin Z H, Li R H, Jiang Y H, et al. Signal enhancement in target-enhanced orthogonal double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(24): 2411001.
- [26] 代玉银, 于丹, 李英华, 等. 不同空间约束壁数对激光诱导铜击穿光谱的影响[J]. 中国激光, 2022, 49(6): 0611001.
- Dai Y Y, Yu D, Li Y H, et al. Effect of different numbers of spatial confinement walls on laser-induced Cu plasma spectra[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(6): 0611001.
- [27] Rehan I, Gondal M A, Rehan K, et al. Nondestructive determination of chromium, nickel, and zinc in neem leaves and facial care products by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. Analytical Letters, 2022, 55(6): 990-1003.