

激光与光电子学进展

基于单激光构造的 DP-LIBS 对钽铌矿的检测研究

陈世航¹, 刘莉^{1,2}, 邓志伟¹, 郝中骥^{1,2*}, 史久林^{1,2}, 何兴道^{1,2}¹南昌航空大学江西省光电信息科学与技术重点实验室, 江西 南昌 330063;²南昌航空大学江西省光电检测技术工程实验室, 江西 南昌 330063

摘要 钽铌矿中 Ta 和 Nb 元素含量极低, 采用常规激光诱导击穿光谱 (LIBS) 技术面临检测灵敏度不足的问题, 双脉冲 LIBS 技术可显著改善分析灵敏度, 但设备成本高。为此, 提出一种基于单激光分束构造的双脉冲激光诱导击穿光谱 (DP-LIBS) 技术对钽铌矿中 Ta 和 Nb 元素进行高灵敏度检测。在对离焦量、采集延时、激光能量等实验参数优化的基础上, 建立了 LIBS 定量分析模型。结果表明: 所提的 DP-LIBS 系统对 Ta 和 Nb 元素特征谱线强度比单脉冲 LIBS 增强 3~4 倍, 检测灵敏度提高约 2 倍, Ta 和 Nb 元素检出限分别达到 $195.91 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $81.79 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。为钽铌矿痕量 Ta 和 Nb 元素的快速高灵敏度定量分析提供了一种有前景的检测方法。

关键词 双脉冲激光诱导击穿光谱; 钽铌矿; 定量分析; 灵敏度; 等离子体

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP230706

Detection of Tantalum-Niobium Ores Using Double-Pulse Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Based on a Single Laser

Chen Shihang¹, Liu Li^{1,2}, Deng Zhiwei¹, Hao Zhongqi^{1,2*}, Shi Jiulin^{1,2}, He Xingdao^{1,2}¹Jiangxi Province Key Laboratory of Optoelectronic Information Science and Technology, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, Jiangxi, China;²Jiangxi Province Optoelectronic Detection Technology Engineering Laboratory, Nanchang Hangkong University, Nanchang 330063, Jiangxi, China

Abstract The extremely low Ta and Nb content in tantalum-niobium ores affects the sensitivity of conventional laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) techniques. Although the double-pulse LIBS technique offers a significantly improved analytical sensitivity, it suffers from a high equipment cost. Therefore, a double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy (DP-LIBS) technique based on a single laser beam splitting configuration is proposed for the high-sensitivity detection of Ta and Nb elements in tantalum-niobium ores. A quantitative LIBS analysis model is developed based on the optimization of experimental parameters such as the distance from the focal point, acquisition delay, and laser energy. The results show that the proposed DP-LIBS system enhances the intensity of the characteristic spectral lines of the Ta and Nb elements by 3–4 times compared with single-pulse LIBS, and increases the detection sensitivity by approximately 2 times, where the detection limits of the Ta and Nb elements are $195.91 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ and $81.79 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$, respectively. Therefore, the proposed technique is a promising method for the rapid and highly-sensitive quantitative analysis of trace elements of Ta and Nb in tantalum-niobium ores.

Key words double-pulse laser induced breakdown spectroscopy; tantalum-niobium ore; quantitative analysis; sensitivity; plasma

1 引言

钽 (Ta) 和铌 (Nb) 是高新技术产业的重要战略金

属元素, 其因熔点高、密度大、耐高温、耐腐蚀、耐磨损、超导性和高强度等优异性能, 被广泛应用于现代尖端电子、航空航天、医疗和军事装备等领域^[1-2]。钽铌矿

收稿日期: 2023-02-27; 修回日期: 2023-03-29; 录用日期: 2023-04-03; 网络首发日期: 2023-04-13

基金项目: 国家自然科学基金 (12064029)、江西省自然科学基金 (20202BABL202024)、江西省光电信息科学与技术重点实验室开放基金 (ED202208094)

通信作者: hzq@nchu.edu.cn

是 Ta 和 Nb 金属的主要来源,定量测定钽铌矿中 Ta 和 Nb 对我国钽铌资源的勘测、开采和生产都具有重要意义。

常用的钽铌矿检测方法有重量法^[3]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[4]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[5]、X 射线荧光法(XRF)^[6]等。这些技术虽然有较高的灵敏度和准确度,但需要进行复杂的样品预处理或复杂的检测过程,XRF 易受相互元素干扰和叠加峰影响,检测灵敏度低。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术具有原位、无制样、快速和多元素同时测定等优点,已成功应用于岩石^[7]、金矿^[8]、银矿^[9]、铁矿^[10]、磷矿^[11]、铝土矿^[12]等分析中。Liu 等^[13]利用 LIBS 结合多元回归方法对钽铌矿进行定量分析,Ta 和 Nb 的检测极限(LOD)可达 $59.21 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $8.02 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$,其所使用的多元线性回归建立的定标模型虽有较高的灵敏度,但谱线强度弱且波动大,定量分析精度不高。这是由于 LIBS 对样品的烧蚀量小,痕量元素的谱线弱,多谱线叠加不能消除强度波动,在实际应用中存在着较多限制。为提高 LIBS 的分析灵敏度,研究者们提出火花放电辅助激光诱导击穿光谱(SD-LIBS)^[14]、微波增强法激光诱导击穿光谱(MA-LIBS)^[15]、双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)^[16]、空间约束法^[17-18]和磁场约束 LIBS^[19]等方法增强光谱信号强度来提高分析灵敏度。与常规单脉冲 LIBS 相比,空间约束和磁场约束等离子体方法具有简单经济的优势,但增加约束装置对光谱采集方式和范围造成影响,SD-LIBS 和 MA-LIBS 的信号增强倍数较高,但高压电弧和微波增加了设备的复杂性。DP-LIBS 被认为是一种有前途的微量元素高灵敏度分析技术^[20],但双激光器构建的 DP-LIBS 系统成本较高。Lei 等^[21]提出一种单激光分束构造的 DP-LIBS 应用于不平整金属样品表面的元素检测,对铝合金和黄铜样品的时间分辨光谱特性进行研究,与单脉冲 LIBS 相比,等离子体寿命更长,且

发射光谱强度更大。Yang 等^[22]提出一种基于单激光分束(SBS)的 DP-LIBS 检测模型用于光谱信号的增强,与单脉冲 LIBS 相比,Al 和 Cu 的谱线强度分别增强 5.6 和 4.8 倍,降低了双脉冲 LIBS 系统的检测成本,但上述报道没有进行元素定量分析。

基于此,本文提出利用单激光分束构造正交再加热 DP-LIBS 系统,并对钽铌矿中痕量 Ta 和 Nb 元素进行定量分析。从实验参数优化和定量分析模型的建立等方面进行研究,以提高 LIBS 技术对钽铌矿中痕量 Ta 和 Nb 元素的检测灵敏度。

2 实验方法

实验装置如图 1 所示,实验采用波长为 532 nm、脉冲能量为 100 mJ、重复频率为 10 Hz 的 Nd:YAG 纳秒激光器(Laser, 美国 Continuum 公司, Precision II 8000 型,频率为 10 Hz,脉宽为 6 ns)。激光束通过分光镜(BS, 分光比 1:1)后,分为透射光和反射光。反射光通过透镜 1(Lens 1, $f_1=150 \text{ mm}$)聚焦,焦点距样品表面下方 1 mm,反射光聚焦在样品表面烧蚀样品,1~10 ns 内等离子体形成,等离子体在 10 ns~10 μs 膨胀并向背景发射光谱信号^[23]。分光镜的透射光经滤波器和 6 个反射镜(M1、M2、M3、M4、M5、M6)后,与反射光形成 9 m 的光程差,使透射光比反射光延迟 30 ns 到达等离子体,此时等离子体膨胀体积较小,有利于等离子体对再加热激光的吸收,使等离子体保持在较高温度,提高目标元素发射谱线寿命,从而提高分析灵敏度。透射光经透镜 2($f_2=150 \text{ mm}$)聚焦在等离子体后方 4 mm,对等离子体进行二次激发。待测样品置于三维位移平台上,检测过程中样品位置随位移台水平移动,保证激光脉冲在样品表面有新的烧蚀点。等离子体发射光被光收集器采集后耦合进入光纤,经由光纤传输至 3 通道光纤光谱仪(荷兰 Avantes 公司 AvaSpec-ULS4096CL-3-EVO 型,波长范围为 200~

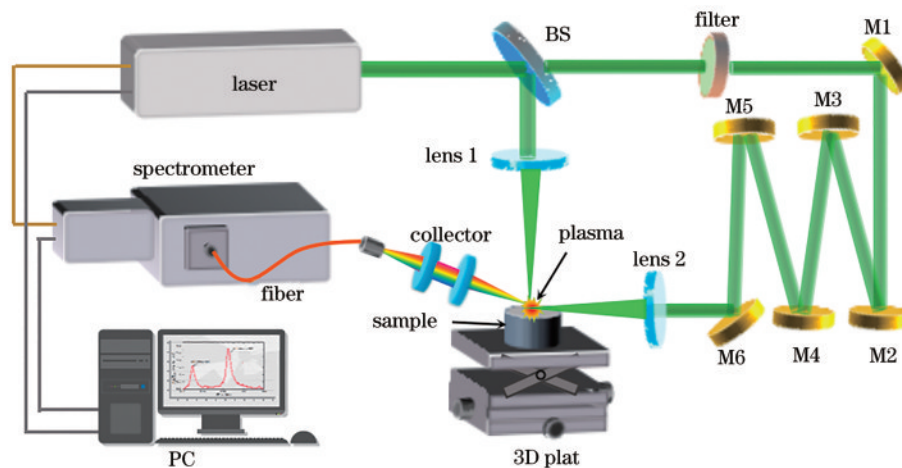


图 1 DP-LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

450 nm, 最高分辨率为 0.05 nm, CMOS 探测器为 4096 pixel, 积分时间为 1.1 ms~10 min)。为减少激光能量波动对 LIBS 光谱信号的影响, 每个光谱数据采集 50 发激光脉冲的光谱取平均, 并在相同实验条件下重复采集 10 次。

本研究使用 2 个钽铌矿粉末标准样品(中华人民共和国地质矿产部沈阳岩石矿物综合测试中心, GBW07154-GBW07155)进行混合制备定标模型样品, 将 GBW07154 和 GBW07155 样品按不同比例(1:9、2:8、3:7、4:6、5:5、6:4、7:3、8:2、9:1)混合制成 9 个混合样品。表 1 为 2 个标准样品和 9 个混合样品中 Ta 和 Nb 元素的含量。为了获得利于激光烧蚀的坚实且均匀的表面, 对所有粉末样品进行压片(压力为 15 MPa, 直径为 40 mm, 保压时间为 3 min)。

表 1 钽铌矿标准样品各成分含量

Table 1 Contents of Ta and Nb in tantalum-niobium ore samples

Sample No.	GBW07154: GBW07155	Ta / ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	Nb / ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)
1	10:0	72.6	29.6
2	9:1	523.2	273.4
3	8:2	473.1	246.4
4	7:3	423.0	219.2
5	6:4	373.0	192.2
6	5:5	322.9	165.1
7	4:6	272.8	138.0
8	3:7	222.8	110.9
9	2:8	172.7	83.8
10	1:9	122.6	56.7
11	0:10	573.2	300.6

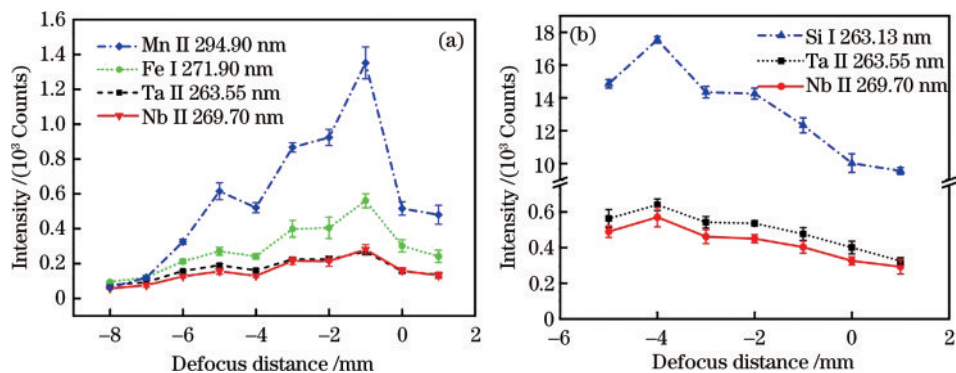


图 2 谱线强度随离焦量的变化。(a)反射光;(b)透射光

Fig. 2 Variation of the intensity of the spectral lines with the amount of defocusing. (a) Reflected light; (b) transmitted light

3.2 激光脉冲能量优化

激光脉冲能量在 LIBS 技术中是一个非常重要的参数, 激光脉冲能量影响待测元素谱线信噪比及检测元素的灵敏度。如图 3(a)所示, 信噪比随反射光脉冲能量的增加先增加后减小, 且在 50 mJ 时达到最大值。当激光脉冲能量过低时, 烧蚀物质的量少, 等离子体温度和电子密度较小, 采集到的光谱信号较弱,

3 结果与讨论

3.1 离焦量的优化

实验中, 反射光离焦量指激光焦点到样品表面的距离(焦点在样品表面上方离焦量为正, 反之为负), 透射光离焦量指激光焦点到等离子体的距离(焦点在样品等离子体前方离焦量为正, 反之为负)。对离焦量进行优化, 可保证激光对样品的烧蚀和对等离子体的激发处于最佳位置, LIBS 信号具有最大强度^[24]。图 2(a)为单脉冲作用下光谱信号强度随离焦量的变化。离焦量从 1 mm 减小到 -1 mm 时谱线强度呈上升趋势, 在 -1 mm 处谱线强度达到了峰值。之后离焦量从 -1 mm 下降到 -8 mm 的过程中谱线强度逐渐下降。这是因为离焦量为正时, 激光对空气的击穿产生等离子体屏蔽效应, 使到达样品表面的激光能量严重衰减, 对样品的烧蚀量减少, 产生的等离子体发光强度较弱。随着焦点逐渐向样品下方移动, 激光能量密度逐渐增加, 烧蚀物质的量增多, 产生的等离子体体积变大, 光谱信号强度逐渐增大。因此, 反射光离焦量最佳值取 -1 mm。

谱线强度随透射光离焦量的变化规律如图 2(b)所示, 透射光离焦量在 0 mm 到 -4 mm 范围内, 谱线强度随着离焦量的变化呈上升趋势, 且在 -4 mm 时出现峰值。谱线强度在 -4 mm 到 -5 mm 范围内呈下降趋势, 这是因为随着离焦量继续减小, 激光在等离子体上的光斑超过了等离子体的尺度, 同时激光能量密度也逐渐下降, 对等离子体的再加热效果变差, 因此光谱强度逐渐降低。综上, 最终选取反射光离焦量为 -1 mm, 透射光离焦量为 -4 mm 为最优值。

易受到背景信号的干扰; 而当激光脉冲能量过高时, 激光能量密度增大, 激光对样品表面的烧蚀量增大, 激光与样品、激光与等离子体、等离子体与环境气体产生激烈的相互作用, 等离子体温度和电子数密度增大, 同时较高的激光能量容易击穿空气, 产生等离子体屏蔽效应, 阻碍激光能量到达样品表面, 在这些因素的影响下, 等离子体时空演化的稳定性变差, 所采

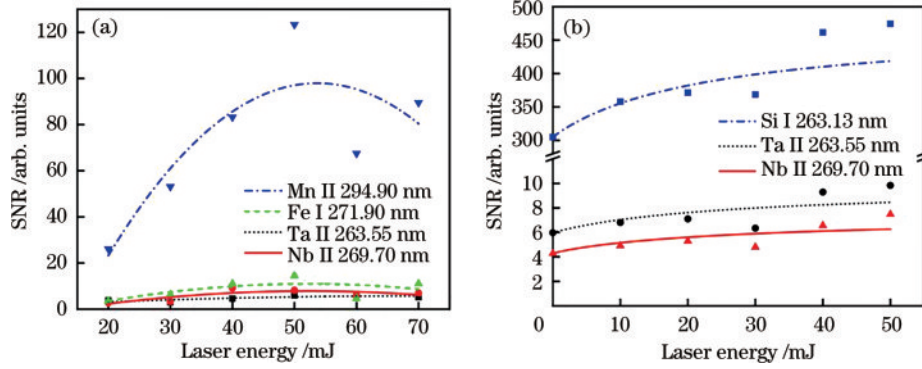


图 3 信噪比随激光脉冲能量的变化:(a)反射光;(b)透射光

Fig. 3 Variation of SNR with laser pulse energy: (a) Reflected light; (b) transmitted light

集光谱的信噪比降低。因此,选择反射光的最佳激光脉冲能量为 50 mJ。

在反射光激光脉冲能量最佳实验条件下进行透射光脉冲能量的优化实验。如图 3(b)所示,信噪比随透射光激光脉冲能量的增大而增大,但提高激光脉冲能量,脉冲能量会导致聚焦后的透射光将空气击穿,影响 LIBS 光谱的波动性。所以,最终选择能量稳定且谱线信噪比较高对应的透射光脉冲能量为 50 mJ。

3.3 光谱采集延时优化

光谱采集延时是指开始光谱采集相对于反射激光到达样品时刻的延迟时间。由于等离子体随时间快速演化,合适的采集延迟时间能提高光谱特征谱线强度,还可以避免连续背景噪声的干扰,提高信噪比,有利于提高定量分析的准确度与灵敏度^[25]。为探究采集延迟时间对分析结果的影响,分别在单脉冲和双脉冲 LIBS 实验条件下,研究了谱线 Si I 263.13 nm、Ta II 265.55 nm 和 Nb II 269.60 nm 的信噪比随采集延时的变化。该结果如图 4 所示,单脉冲 LIBS 元素谱线的信噪比随着采集延时逐渐减弱;双脉冲 LIBS 元素谱线的信噪比随着采集延时呈先增大后减小趋势,在 0.5 μs 延时下信噪比达到最大值。当采集延时小于 0.5 μs 时,谱线强度受光谱连续背景信号的干扰,信号采集不稳定;而随着采集延时的增大,谱线强度迅速衰减,信噪比减小。在 0.5 μs 延时下虽然信噪比最大,但其变化也最快,稳定

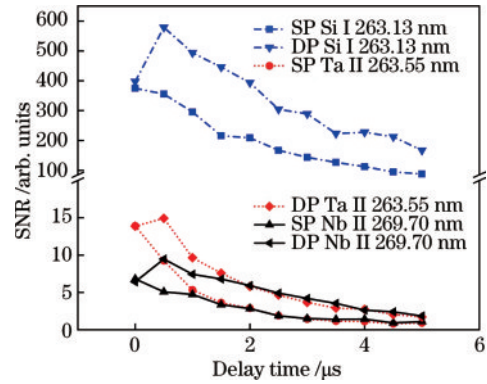


图 4 SP-LIBS 和 DP-LIBS 下元素特征谱线信噪比随采集延时的变化

Fig. 4 SNR of elemental characteristic spectral line as a function of the delay time under SP- and DP-LIBS

性差,综合分析后选择采集延迟时间为 1 μs,此时光谱信号信噪比较大,变化也相对缓慢,稳定性好。

3.4 谱线增强对比

单、双脉冲条件下 LIBS 的元素谱线强度,如图 5 所示。与单脉冲 LIBS 相比,双脉冲实验条件下 Ta、Nb 的谱线强度明显增强,Ta 和 Nb 元素的特征谱线强度增强约 3~4 倍。这是因为在双脉冲条件下,第二束激光再次加热等离子体,提高等离子体温度,加速其粒子碰撞,延长了等离子体发光寿命,从而使谱线强度增强。

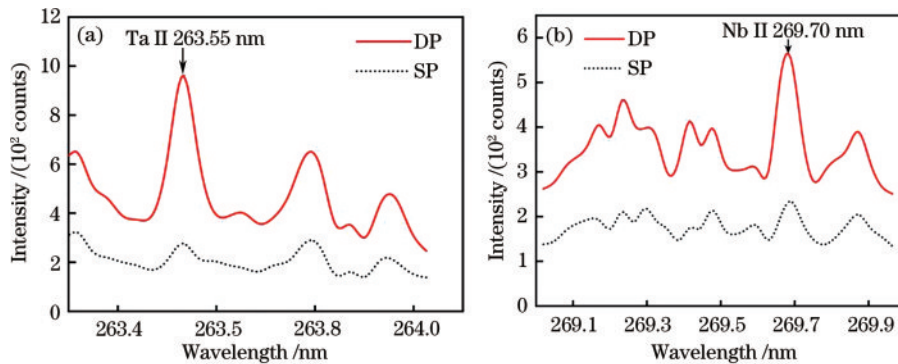


图 5 单、双脉冲条件下 LIBS 的元素谱线强度。(a)Ta;(b)Nb

Fig. 5 Elemental spectral line intensities of LIBS under single and double pulse conditions. (a) Ta; (b) Nb

3.5 定量分析和检测极限

实验选取 Ta II 263.55 nm 和 Nb II 269.70 nm 为定量分析谱线,建立定标模型,并估算 Ta 和 Nb 的检测限 f_{LoD}, f_{LoD} 可表示为

$$f_{LoD} = K\sigma/S, \quad (1)$$

式中: K 为置信因子,通常取置信概率为 0.997 对应的置信因子 $K=3$; σ 为光谱空白背景的标准偏差; S 为定标曲线在低含量范围内的斜率。

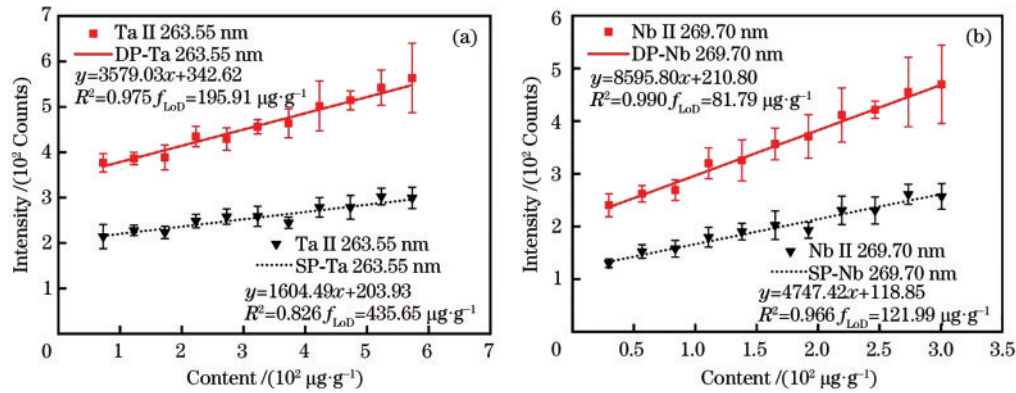


图 6 SP-LIBS、DP-LIBS 下基本定标曲线。(a) Ta II 263.55 nm; (b) Nb II 269.70 nm

Fig. 6 Basic calibration curves under SP-LIBS and DP-LIBS. (a) Ta II 263.55 nm; (b) Nb II 269.70 nm

表 2 SP-LIBS、DP-LIBS 的性能分析结果比较

Table 2 Comparison of quantitative analysis results between SP-LIBS and DP-LIBS

Element	R^2		Detection limits / ($\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$)	
	SP-LIBS	DP-LIBS	SP-LIBS	DP-LIBS
Ta	0.826	0.975	435.65	195.91
Nb	0.966	0.990	121.99	81.79

4 结 论

提出一种基于单激光分束构造的 DP-LIBS 技术,并实现了对钽铌矿中痕量 Ta 和 Nb 元素的高灵敏度定量分析。实验优化激光能量为 100 mJ、采集延时为 1 μs 、烧蚀激光离焦量为 -1 mm、再加热激光离焦量为 -4 mm、Ta 和 Nb 元素的特征谱线强度增强约 3~4 倍;在单脉冲和双脉冲 LIBS 的实验条件下,对 11 个钽铌矿实验样品进行光谱检测,建立了元素含量和元素特征谱线强度的基本定标曲线。与 SP-LIBS 相比,采用 DP-LIBS 后 Ta 和 Nb 定标曲线的相关系数 R^2 分别从 0.826 和 0.966 提高到 0.975 和 0.990, f_{LoD} 分别从 $435.65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $121.99 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 降低至 $195.91 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $81.79 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。结果表明,基于单激光分束构造的 DP-LIBS 技术在元素检测上具有低成本、高准确度和低检出限的优势,对 LIBS 技术在矿石中痕量金属元素的高灵敏度检测具有较好的参考意义。

Ta 和 Nb 的基本定标曲线如图 6(a)、6(b) 所示。在单脉冲 LIBS 实验条件下, Ta 和 Nb 元素的相关系数 R^2 分别为 0.826 和 0.966, 检出限分别为 $435.65 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $121.99 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$; 在双脉冲 LIBS 实验条件下, Ta 和 Nb 元素的相关系数 R^2 分别提高至 0.975 和 0.990, 检测限分别降低至 $195.91 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 和 $81.79 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。由此可见,采用单激光构造 DP-LIBS 技术可有效改善 Ta 和 Nb 元素的定量分析准确度,提高检测灵敏度,具体分析结果如表 2 所示。

参 考 文 献

- [1] 王汾连, 赵太平, 陈伟. 钽铌矿研究进展和攀西地区钽铌矿成因初探[J]. 矿床地质, 2012, 31(2): 293-308.
Wang F L, Zhao T P, Chen W. Advances in study of Nb-Ta ore deposits in Panxi area and tentative discussion on genesis of these ore deposits[J]. Mineral Deposits, 2012, 31(2): 293-308.
- [2] 曹飞, 杨卉芃, 张亮, 等. 全球钽铌矿产资源开发利用现状及趋势[J]. 矿产保护与利用, 2019, 39(5): 56-67, 89.
Cao F, Yang H P, Zhang L, et al. Current situation and trend analysis of global tantalum and niobium mineral resources[J]. Conservation and Utilization of Mineral Resources, 2019, 39(5): 56-67, 89.
- [3] 李甜, 陈雄飞, 张力久, 等. 纸上色层分离-重量法测定铝钨合金中钽[J]. 冶金分析, 2020, 40(11): 73-77.
Li T, Chen X F, Zhang L J, et al. Determination of niobium in aluminum-niobium alloy by paper chromatography separation-gravimetric method[J]. Metallurgical Analysis, 2020, 40(11): 73-77.
- [4] 吴卓葵, 黄双. 电感耦合等离子体质谱法测定钽铌矿中钨的含量[J]. 稀有金属与硬质合金, 2019, 47(1): 80-82.
Wu Z K, Huang S. Determination of tungsten in tantalum-niobium ores by inductively coupled plasma mass spectrometry[J]. Rare Metals and Cemented Carbides, 2019, 47(1): 80-82.
- [5] Padmasubashini V, Ganguly M K, Satyanarayana K, et al. Determination of tungsten in niobium-tantalum, vanadium and molybdenum bearing geological samples using derivative spectrophotometry and ICP-AES[J]. Talanta, 1999, 50(3): 669-676.

- [6] Silva C D, Santana G P, Paz S P A. Determination of La, Ce, Nd, Sm, and Gd in mineral waste from cassiterite beneficiation by wavelength-dispersive X-ray fluorescence spectrometry[J]. *Talanta*, 2020, 206: 120254.
- [7] 袁汝俊, 万雄, 王泓鹏. 基于远程 LIBS-Raman 光谱的火星矿物成分分析方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(4): 1265-1270.
Yuan R J, Wan X, Wang H P. Research on Martian mineral analysis based on remote LIBS-Raman spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(4): 1265-1270.
- [8] Diaz D, Molina A, Hahn D W. Laser-induced breakdown spectroscopy and principal component analysis for the classification of spectra from gold-bearing ores[J]. *Applied Spectroscopy*, 2020, 74(1): 42-54.
- [9] Diaz D, Molina A, Hahn D. Effect of laser irradiance and wavelength on the analysis of gold- and silver-bearing minerals with laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 145: 86-95.
- [10] 邱苏玲, 李安, 王宪双, 等. 基于激光诱导击穿光谱的矿石中铁含量的高准确度定量分析[J]. *中国激光*, 2021, 48(16): 1611002.
Qiu S L, Li A, Wang X S, et al. High-accuracy quantitatively analysis of iron content in mineral based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(16): 1611002.
- [11] 张鹏, 孙兰香, 于海斌, 等. Voigt 函数拟合的 LIBS 谱线自吸收校正方法在磷矿镁元素分析中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(1): 266-270.
Zhang P, Sun L X, Yu H B, et al. A LIBS spectral self-absorption correction method using Voigt profile fitting for the application of magnesium analysis in phosphorus ore[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(1): 266-270.
- [12] 夏传波, 赵伟, 姜云, 等. 铝土矿样品分解方法和分析测试技术研究进展[J]. *冶金分析*, 2020, 40(7): 29-39.
Xia C B, Zhao W, Jiang Y, et al. Progress of sample digestion methods and analytical techniques for bauxite [J]. *Metallurgical Analysis*, 2020, 40(7): 29-39.
- [13] Liu L, Hao Z Q. Quantitative determination of tantalum and niobium in tantalum-niobium ore using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2019, 58(2): 461-465.
- [14] Vieira A L, Silva T V, de Sousa F S I, et al. Determinations of phosphorus in fertilizers by spark discharge-assisted laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Microchemical Journal*, 2018, 139: 322-326.
- [15] Liu Y, Bousquet B, Baudelet M, et al. Improvement of the sensitivity for the measurement of copper concentrations in soil by microwave-assisted laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 73: 89-92.
- [16] 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.
- [17] Li J M, Hao Z Q, Zhao N, et al. Spatially selective excitation in laser-induced breakdown spectroscopy combined with laser-induced fluorescence[J]. *Optics Express*, 2017, 25(5): 4945-4951.
- [18] Tang Y, Guo L B, Li J M, et al. Investigation on self-absorption reduction in laser-induced breakdown spectroscopy assisted with spatially selective laser-stimulated absorption [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(10): 1683-1688.
- [19] Tiwari P K, Behera N, Singh R K, et al. Comparative study of LIBS signal for single and colliding plasma plumes in a variable magnetic field[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2022, 191: 106411.
- [20] Yu B A, Lei Z, Jh A, et al. Concentric multipass cell enhanced double-pulse laser-induced breakdown spectroscopy for sensitive elemental analysis[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, 168(9): 1058511-1058515.
- [21] Lei B Y, Xu B P, Wang J, et al. Time-resolved characteristics of laser induced breakdown spectroscopy on non-flat samples by single beam splitting[J]. *RSC Advances*, 2020, 10(65): 39553-39561.
- [22] Yang G, Lin Q Y, Ding Y, et al. Laser induced breakdown spectroscopy based on single beam splitting and geometric configuration for effective signal enhancement[J]. *Scientific Reports*, 2015, 5(1): 1-11.
- [23] Yu J, Ma Q L, Motto-Ros V, et al. Generation and expansion of laser-induced plasma as a spectroscopic emission source[J]. *Frontiers of Physics*, 2012, 7(6): 649-669.
- [24] 傅院霞, 贾韧, 徐鹏, 等. 金属基质激光诱导击穿光谱最佳离焦量的基质效应研究[J]. *中国激光*, 2022, 49(13): 1311003.
Fu Y X, Jia R, Xu P, et al. Study on matrix effect of optimal defocus of laser-induced breakdown spectrum of metal matrix[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2022, 49(13): 1311003.
- [25] 张鹏鹏, 徐进力, 胡梦颖, 等. 激光诱导击穿光谱分析土壤样品中的锆、铪和铌元素含量实验研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2022, 42(7): 2163-2168.
Zhang P P, Xu J L, Hu M Y, et al. Determinations of Zr, Hf and Nb contents in soil samples by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2022, 42(7): 2163-2168.