

激光与光电子学进展

基于激光诱导击穿光谱技术的土壤镉元素
高灵敏检测潘超超^{1,2,3}, 赵南京^{2,3*}, 马明俊^{1,2,3}, 杨瑞芳^{2,3}, 杨金强^{2,3}, 刘建国^{2,3}¹中国科学技术大学环境科学与光电技术学院, 安徽 合肥 230026;²中国科学院安徽光学精密机械研究所中国科学院环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031;³安徽省环境光学监测技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

摘要 为了促进激光诱导击穿光谱技术(LIBS)在土壤重金属元素检测中的应用,提高重金属元素检测灵敏度,研究向土壤样品中掺杂不同比例NaCl粉末对重金属Cd元素LIBS光谱增强效果,结果表明:向土壤样品中掺杂NaCl粉末可以显著提高Cd元素特征谱线强度。当NaCl掺杂质量分数为90%时,Cd元素2条特征谱线Cd 214.441 nm、Cd 228.802 nm的检测限分别从30.57 mg/kg降低至1.526 mg/kg、从28.12 mg/kg降低至2.501 mg/kg。计算等离子温度和电子密度,二者均随着NaCl掺杂质量分数的增加而逐渐升高,掺杂NaCl可以有效提高激光与土壤的耦合效率,增加土壤的烧蚀量,从而增强Cd元素光谱强度,该研究结果对LIBS在微量重金属检测中的应用具有重要的参考意义。

关键词 激光诱导击穿光谱; 土壤Cd元素; NaCl掺杂; 等离子体温度; 电子数密度

中图分类号 O657.3

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP220961

Highly Sensitive Detection of Cd in Soil Using Laser-Induced
Breakdown SpectroscopyPan Chaochao^{1,2,3}, Zhao Nanjing^{2,3*}, Ma Mingjun^{1,2,3}, Yang Ruifang^{2,3}, Yang Jingqiang^{2,3},
Liu Jianguo^{2,3}¹School of Environment Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China,
Hefei 230026, Anhui, China;²Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui, China;³Key Laboratory of Optical Monitoring Technology for Environment, Hefei 230031, Anhui, China

Abstract To promote the application of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for detecting heavy metals in soil and improve the heavy-metal detection sensitivity, we investigate the enhancement effect of adding different proportions of NaCl powder to soil samples on the LIBS spectrum of Cd. The results show that adding NaCl to soil samples can significantly increase the intensity of the characteristic spectral lines of Cd. When NaCl doping mass fraction is 90%, detection limits of Cd 214.441 nm and Cd 228.802 nm decrease from 30.57 and 28.12 mg/kg to 1.526 and 2.501 mg/kg, respectively. The plasma temperature and electron density are calculated, and the results show that both gradually increase with an increase in the NaCl doping mass fraction. NaCl doping can effectively improve the coupling efficiency of the laser and soil, increase the ablation amount in soil, and thus, enhance the spectral intensity of Cd. The research results are significant for applying LIBS in detecting trace heavy metals.

Key words laser-induced breakdown spectroscopy; Cd element in soil; NaCl doping; plasma temperature; electron density

1 引言

随着工业化、城市化的迅速推进,重金属污染已成

为全球性环境问题,给全球生态系统造成了严重危害。目前我国遭受Cd、Cr、Pb等重金属污染的耕地面积达到了总耕地面积的1/5^[1],造成了巨大的经济损失。土

收稿日期: 2022-03-11; 修回日期: 2022-04-21; 录用日期: 2022-06-15; 网络首发日期: 2022-06-25

通信作者: *njzhao@aiofm.ac.cn

壤重金属污染具有持续性、隐蔽性,进入土壤中的重金属不易降解,可随地表降水进入地下水,造成地下水重金属污染,并可通过食物链进入人体,对人体健康造成严重危害^[2]。因此,土壤中的重金属监测对工农业生产以及公众健康均具有重要意义。2022年我国将开展第3次土壤普查,迫切需要能对土壤重金属进行快速、准确检测的技术方法。目前使用最广泛的土壤重金属检测方法包括X射线荧光光谱法、电感耦合等离子体质谱法、电感耦合等离子体光学发射光谱法、原子荧光光谱法、原子吸收光谱法等^[3],但这些方法存在样品预处理繁琐和操作复杂等问题^[4]。

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)是一种新兴的元素分析方法,将高能量的激光脉冲聚焦作用在样品表面,烧蚀样品并产生等离子体,等离子体在湮灭过程中会释放出具有元素特征的谱线,对光谱进行提取、分析,能有效地测定样品中的元素种类以及含量^[5]。LIBS具有分析速度快、多元素同时测量,可实现现场、原位、实时检测等优点,已经在环境检测、工业生产过程控制及航空航天领域有了较为广泛的应用^[6]。

LIBS信号的强度决定了LIBS分析的灵敏度和检测限,对样品元素的分析具有重要意义。Cd元素在土壤中的含量很低(通常低于1 mg/kg),远低于目前LIBS技术的检测限,导致在利用LIBS对土壤中Cd进行分析时,难以获取较为明显的谱线。因此,如何提高LIBS获取Cd元素的光谱强度,对LIBS在土壤重金属检测方面的应用具有重要意义。

国内外学者对LIBS强度增强方法进行了大量研究,并取得了很多研究成果,如双脉冲^[7-8]、空间约束^[9-11]、磁场约束^[12]、放电辅助^[13]、纳米粒子增强^[14]、圆偏振光增强^[15]等方法已广泛用于LIBS分析中。与这些增强方法相比,向土壤样品中掺杂粉末的操作最简单,并且花费成本也最低。黄一宸等^[16]研究了向土壤中掺杂溴化钾(KBr)粉末对Cd元素光谱强度的影响,得到了掺杂KBr粉末可以稳定增强Cd元素特征谱线强度,在添加质量分数为80%的KBr时,Cd元素特征谱线Cd 214.441 nm的谱线强度稳定增强了2倍。刘小丹等^[17]研究表明掺杂石墨粉对Cd元素与Pb元素的特征谱线强度均具有较好的增强作用。因NaCl的熔点和沸点较低,对激光的吸收效率高,且无毒性、价格低廉,本文研究了NaCl粉末对Cd元素LIBS光谱的增强效果,为Cd元素高灵敏测量和土壤快速制样提供参考。

2 原理

2.1 LIBS定量检测原理

激光诱导等离子体发射谱线的强度取决于等离子体中原子、离子的含量,即等离子体中某种元素的原子、离子含量越高,其特征谱线的强度也就越强。当等离子体满足局部热平衡时,激光诱导等离子体发射谱线强度 I 与等离子体中原子、离子含量的关系式为

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

式中: a 为与样品蒸发、激发过程有关的实验参数; C 为被检测元素的含量; b 为自吸收系数,与激光光源特性、样品中待测元素的含量等因素有关。当元素含量较低时,等离子体自吸收效应不明显, $b = 1$ 。

2.2 等离子体温度与电子密度

等离子体的温度和电子密度是了解等离子体特性的2个重要因素。光谱强度与等离子体温度和电子密度存在一定的函数关系,研究其变化有助于了解等离子体光谱的变化,分析向土壤中添加NaCl对激光诱导等离子体发射光谱的影响。激光诱导等离子体处于局部热平衡状态时,元素特征谱线的辐射强度 I ^[18]为

$$I = \frac{h\nu g A N}{4\pi} = \left(\frac{hc N_0 g A}{4\pi \lambda Z} \right) \exp\left(-\frac{E}{kT} \right), \quad (2)$$

式中: h 为普朗克常数; g 为能级的统计权重; N 为处于激发态的粒子数密度; N_0 为总的粒子数密度; E 为跃迁上能级; A 为跃迁概率; Z 为原子基态的统计权重所决定的配分函数; ν 为谱线频率; λ 为谱线波长; T 为等离子体温度; c 为光速; k 为玻尔兹曼常数。式(2)两边取对数:

$$\ln\left(\frac{I\lambda}{gA} \right) = -\frac{E}{kT} - \ln\left(\frac{4\pi Z}{hcN_0} \right). \quad (3)$$

在等离子体处于热平衡状态下,利用一种元素的多条原子谱线获得玻尔兹曼曲线,斜率为 $-1/(kT)$,即可求出等离子体温度。

3 实验部分

3.1 实验装置

激光诱导击穿光谱实验装置如图1所示,实验采用波长为1064 nm的调Q脉冲Nd:YAG激光器(法国Quantel公司),脉冲宽度为6 ns,激光光束经过焦距为80 mm的聚焦透镜,将能量聚焦到样品表面,其单脉冲能量为100 mJ,激光烧蚀靶材产生的等离子体辐射光

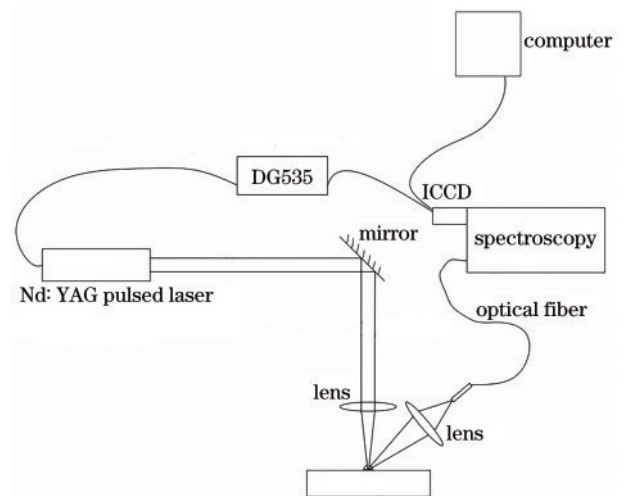


图1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

谱经光纤探头耦合至光谱仪(Avantes DESKTOP-USB2)进行光谱采集,其最佳分辨率为0.08 nm,光谱探测范围为200~500 nm。为避免样品过度烧蚀,减小样品不均匀性带来的信号波动,将样品放置于旋转台,使每束激光脉冲都作用于样品的新位置上,同时采集不同位置的光谱取平均值,以此降低系统误差对实验结果的影响。

3.2 样品制备

实验所用的样品为标准土壤样品 GBW07494(陕西黑垆土)、GBW07496(甘肃灌漠土)、GBW07497(青海栗钙土),标准土壤中含有的有效态成分分析标准物质标准值及不确定度,如表1所示。

表1 3种标准土壤中所含有的有效态成分分析标准物质标准值及不确定度

Table 1 Analysis of the standard value and uncertainty of the standard matter of the active component in the three standard soils unit: $\text{mg}\cdot\text{kg}^{-1}$

Characteristic parameter	GBW07494	GBW07496	GBW07497
Cl^-	13 ± 3	37 ± 5	16 ± 3
Mg^{2+}	12.7 ± 1.4	53 ± 6	31 ± 4
K^+	35 ± 4	117 ± 7	84 ± 11
Na^+	24 ± 3	57 ± 5	42 ± 7
Cu-DTPA	2.23 ± 0.12	3.74 ± 0.25	2.16 ± 0.16
Zn-DTPA	1.19 ± 0.13	1.66 ± 0.21	2.62 ± 0.29
Fe-DTPA	150 ± 6	163 ± 13	210 ± 16
Mn-DTPA	28 ± 4	40 ± 5	52 ± 6
Cd-DTPA	0.028 ± 0.007	0.038 ± 0.004	0.062 ± 0.008
Pb-DTPA	1.34 ± 0.11	2.19 ± 0.20	2.47 ± 0.20
Ni-DTPA	0.50 ± 0.07	0.86 ± 0.06	1.00 ± 0.10
Co-DTPA	0.25 ± 0.04	0.35 ± 0.04	0.44 ± 0.07

首先,配置1000 mg/kg的 CuNO_3 溶液,向一定量的标准土壤粉末中添加一定量 CuNO_3 溶液,加水充分搅拌,再经烘干、研磨后,过100目筛(0.15 mm)配备Cd元素含量为0、20、40、60、80、100 mg/kg的土壤样品粉末。然后分别掺杂不同质量分数(0%、10%、20%、30%、40%、50%、60%、70%、80%、90%、99%)的NaCl粉末共3 g,在5 MPa的压强下制成直径为3 cm、厚度为2.5 mm的圆饼形薄片。

4 结果与讨论

4.1 掺杂NaCl对Cd元素谱线强度的影响

在土壤中掺杂NaCl将显著影响激光能量与样品之间的耦合作用,当NaCl含量达到一定值时,能有效提高LIBS光谱强度。图2、图3为NaCl质量分数为0%、30%、60%、90%和99%下Cd元素的2条特征谱线的强度(Cd 214.441 nm、Cd 228.802 nm)。可以看出,掺杂NaCl可以影响LIBS的信号强度,当NaCl质量分数为30%、60%时,Cd元素光谱强度均有一定程

度的减弱,土壤样品中Cd元素含量降低,导致光谱强度降低;当土壤中的NaCl质量分数达到90%时,此时Cd元素光谱强度有明显的增强,表明随着NaCl质量分数的增加,NaCl对Cd元素的光谱强度逐渐起到增强作用,并且这种增强作用超过了土壤样品中Cd元素含量降低对谱线强度的减弱作用,说明向土壤样品中掺杂NaCl粉末可以显著增强Cd元素谱线的强度。

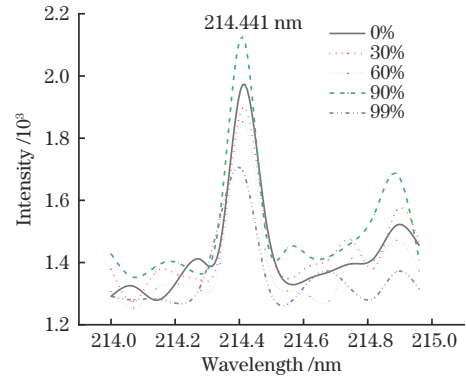


图2 掺杂不同质量分数NaCl对Cd 214.441 nm特征谱线的强度影响

Fig. 2 Effects of different mass fractions of NaCl doping on the intensity of Cd 214.441 nm characteristic line

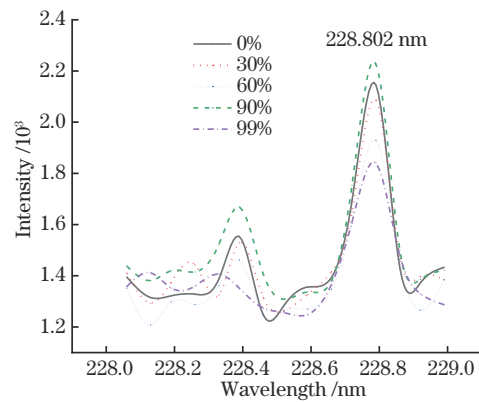


图3 掺杂不同质量分数NaCl对Cd 228.802 nm特征谱线强度的影响

Fig. 3 Effects of different mass fractions of NaCl doping on the intensity of Cd 228.802 nm characteristic line

Cd元素光谱强度随土壤中NaCl质量分数的变化情况如图4所示,横坐标为土壤中NaCl的质量分数,纵坐标为经洛伦兹拟合后的峰值强度扣除背景值后的光谱强度。由图4可知,Cd元素2条特征谱线的光谱强度均随着NaCl质量分数的增加,先减小后逐渐增大,再减小。当土壤中NaCl质量分数较低时,其对土壤导热性能提升并不明显,对Cd元素光谱强度的增强作用小于样品中Cd元素含量降低对光谱强度的减弱作用,导致光谱强度降低。当掺杂质量分数为90%的NaCl时,Cd 228.802 nm的谱线强度显著提高,当掺杂NaCl质量分数超过70%时,Cd 214.441 nm谱线强度显著提高,表明掺杂NaCl可以显著提高土壤样品的导热性

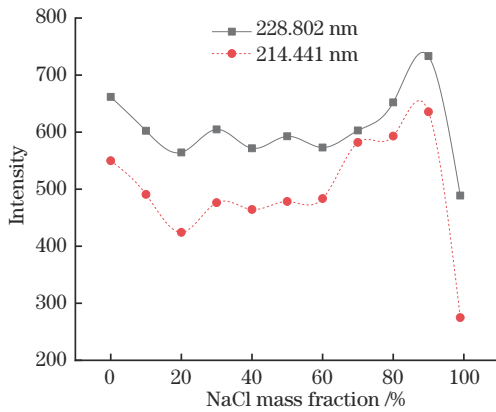


图4 掺杂NaCl质量分数对Cd 214.441 nm、Cd 228.802 nm 两条特征谱线强度的影响

Fig. 4 Effects of doping NaCl mass fraction on the intensity of Cd 214.441 nm and Cd 228.802 nm characteristic lines

能,增加激光作用下土壤样品的烧蚀量,并且在掺杂较高质量分数NaCl的情况下,其对Cd元素光谱强度的增强作用大于样品中Cd元素含量降低对光谱强度的减弱作用,从而有效地提升Cd元素光谱强度。但随着NaCl掺杂质量分数的逐渐增加,Cd元素含量进一步下降,最终对光谱强度的增强作用会达到一个峰值。

Cd元素信背比(SBR)随土壤中NaCl质量分数的变化情况如图5所示,横坐标为土壤中NaCl的质量分数,纵坐标为经洛伦兹拟合后的峰值强度扣除背景值后的光谱强度与背景值的比值。由图5可知,Cd元素2条特征谱线的SBR随NaCl质量分数的变化趋势与Cd元素光谱强度的变化趋势基本一致,表明掺杂NaCl对背景值的影响很小,向土壤中掺杂NaCl可以提高激光与土壤的耦合效率,使得更多的Cd原子被激发,增强获得的Cd元素光谱强度。

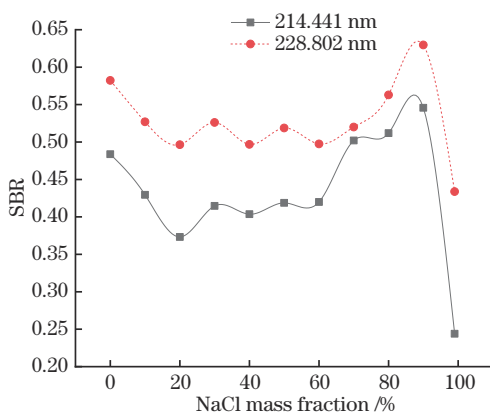


图5 掺杂NaCl质量分数对Cd 214.441 nm、Cd 228.802 nm 两条特征谱线信背比的影响

Fig. 5 Effects of NaCl mass fraction on the SBR of Cd 214.441 nm and Cd 228.802 nm characteristic lines

在相同的激光能量条件下,压片样品的烧蚀质量能够在一定程度上反映土壤中Cd原子激发数量的多少,表2为不同NaCl掺杂质量分数的土壤压片样品经

过50次单脉冲测量后的质量变化。由表2可知,掺杂质量分数为90%的NaCl的压片样本相比于未掺杂NaCl压片样本的烧蚀质量增加了约37.7%,从整体来看,烧蚀质量随NaCl掺杂比的增加而逐渐增大,掺杂质量分数小于50%的NaCl的压片样本烧蚀质量未明显增加,可能实验条件的波动使得单次激光脉冲对压片土壤样品的烧蚀质量波动较大,使样本掺杂NaCl对烧蚀质量的增加作用变得不明显,但随着NaCl掺杂比的继续增加,当掺杂较高质量分数的NaCl时,烧蚀质量呈现明显增加的趋势。结果表明,掺杂NaCl可以提高土壤样品的导热性能,增加土壤样品在激光作用下的烧蚀质量。

表2 掺杂不同质量分数NaCl的土壤压片样品50次单脉冲测量后的质量变化

Table 2 Mass changes of soil flake samples with different NaCl doping mass fractions safter 50 monopulse measurements

Mass fraction of NaCl / %	Mass before measurement / g	Mass after measurement / g	Ablative mass / g
0	2.9628	2.9567	0.0061
10	2.9650	2.9598	0.0052
20	2.9108	2.9048	0.0060
30	2.9702	2.9644	0.0058
40	2.9069	2.9014	0.0055
50	2.9634	2.9583	0.0051
60	2.9768	2.9695	0.0073
70	2.9719	2.9636	0.0083
80	2.9721	2.9633	0.0088
90	2.9702	2.9618	0.0084
99	2.9850	2.9740	0.0110

4.2 Cd元素定量分析

土壤样本为6个不同Cd元素含量的样本,分别获取未掺杂NaCl与掺杂质量分数为90%的NaCl条件下,Cd元素2条谱线Cd 214.441 nm、Cd 228.802 nm的定标曲线。如图6、图7所示,横坐标为土壤样品中

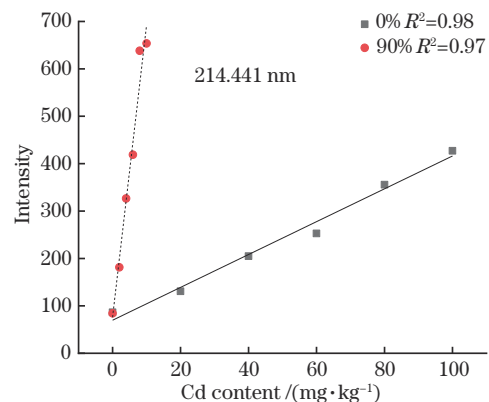


图6 掺杂质量分数为90%的NaCl与未掺杂NaCl土壤中Cd 214.441 nm的特征谱线定标曲线

Fig. 6 Calibration curves of Cd 214.441 nm in soils doped with 90% NaCl mass fraction and undoped NaCl

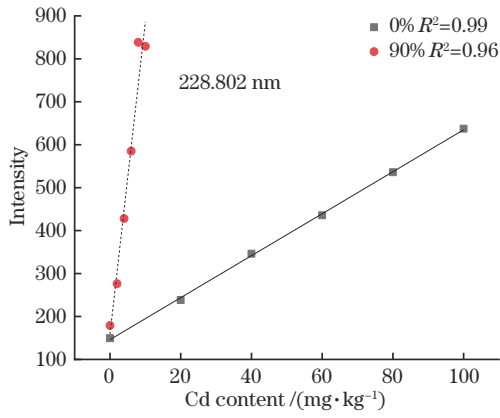


图 7 掺杂质量分数为 90% 的 NaCl 与未掺杂 NaCl 土壤中 Cd 228.802 nm 特征谱线定标曲线
Fig. 7 Calibration curves of Cd 228.802 nm in soils doped with 90% NaCl mass fraction and undoped NaCl

Cd 元素含量, 纵坐标为洛伦兹拟合后的峰值强度扣除背景之后的光谱强度, 获得的 Cd 214.441 nm 的特征谱线定标曲线的拟合优度 (R^2) 分别为 0.98、0.97, Cd 228.802 nm 的特征谱线定标曲线的 R^2 分别为 0.99、0.96。可以看出, 掺杂质量分数为 90% 的 NaCl 后, Cd 元素的检测灵敏度提高了 10~20 倍, 表明掺杂 NaCl 可以提高对 Cd 元素的检测能力。然而定标曲线的 R^2 均有所下降, 掺杂 NaCl 可以显著改变土壤的基质, 但对土壤的基质效应没有明显的改善作用, 具体的影响仍需进一步实验探究。

LIBS 检测限 L_{OD} 为

$$L_{OD} = (k \times S) / a, \quad (4)$$

式中: k 为根据一定置信水平确定的系数, 一般可以取 3; S 为空白样品多次测得信号的标准偏差; a 为检测方法的灵敏度 (即定标曲线的斜率)。

根据 Cd 214.441 nm 定标曲线计算出未掺杂 NaCl 时的检测限为 30.57 mg/kg, 当掺杂质量分数为 90% 的 NaCl 后, 检测限为 1.526 mg/kg; 根据 Cd 228.802 nm 定标曲线计算出未掺杂 NaCl 时检测限为 28.12 mg/kg, 掺杂质量分数为 90% 的 NaCl 后检测限为 2.501 mg/kg。对比结果表明, 掺杂较高质量分数的 NaCl 能够有效降低检测限。

4.3 等离子体特性分析

Fe 元素的谱线众多, 利用 Fe 元素的 7 条原子谱线建立玻尔兹曼曲线, 7 条谱线参数如表 3 所示。

表 3 所选 7 条铁元素特征谱线的参数

Table 3 Parameters of the selected seven iron element characteristic lines

Wavelength /nm	gA	E / cm^{-1}
388.6280	3.70×10^7	26140.179
367.9910	1.24×10^7	27166.820
344.0606	1.20×10^8	29056.324
382.0425	6.00×10^8	33095.941
303.7380	1.46×10^8	33801.572
356.5380	3.86×10^8	35767.564
404.5810	7.76×10^8	36686.176

建立的部分掺杂比的玻尔兹曼曲线如图 8 所示, 利用玻尔兹曼曲线求出土壤样品在掺杂不同 NaCl 质量分数的情况下等离子温度的变化情况, 如图 9 所示。

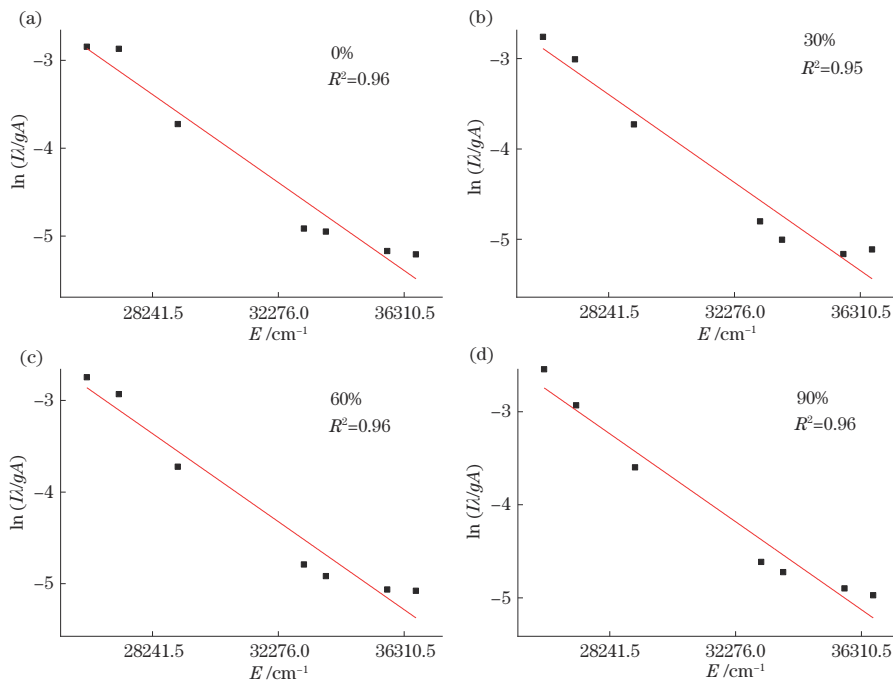


图 8 不同 NaCl 掺杂质量分数的多谱线玻尔兹曼曲线。(a) 0%; (b) 30%; (c) 60%; (d) 90%

Fig. 8 Boltzmann curves of multispectral lines with different NaCl doping mass fractions. (a) 0%; (b) 30%; (c) 60%; (d) 90%

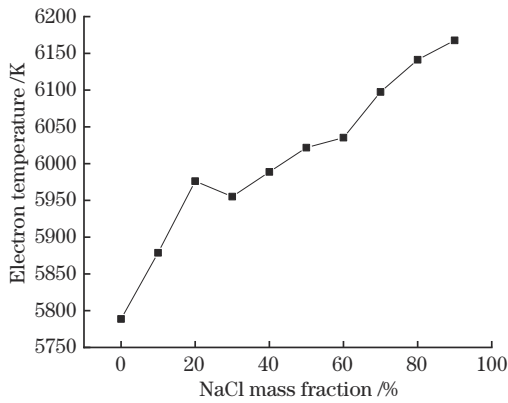


图9 掺杂不同NaCl质量分数对等离子体温度的影响

Fig.9 Effects of doping NaCl mass fraction on plasma temperature

随着NaCl掺杂量的增加,等离子体温度逐渐升高,说明掺杂NaCl降低了土壤样品的烧蚀阈值,增加了激光与样品的耦合效率,提高了等离子体的温度。等离子体电子密度的变化如图10所示,等离子体电子密度的变化趋势与等离子体温度的变化趋势一致,掺杂NaCl使烧蚀过程中形成的等离子体的温度更高,能让更多的电子与原子发生碰撞,激发更多的高能态原子,导致等离子体光谱强度增强。

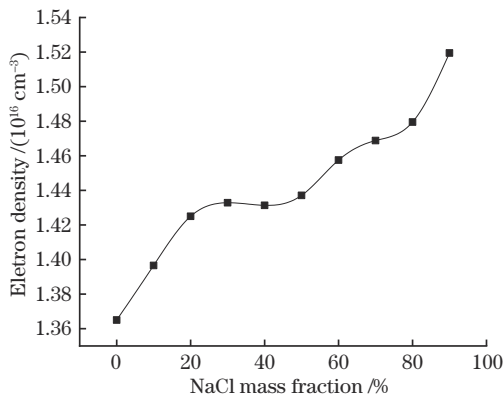


图10 掺杂NaCl质量分数对等离子体电子密度的影响

Fig. 10 Effects of doping NaCl mass fraction on plasma electron density

5 结 论

研究了掺杂NaCl对Cd元素LIBS谱线增强的影响。结果表明,在掺杂质量分数为90%的NaCl粉末下,土壤中Cd元素含量变为原来的1/10,但光谱强度提升1~2倍,掺杂NaCl可以显著提高Cd元素的光谱强度。掺杂质量分数为90%的NaCl粉末后,Cd元素2条特征谱线Cd 214.441 nm、Cd 228.802 nm的检测灵敏度均提高了10~20倍,从而使2条谱线的检测限分别从30.57 mg/kg降低至1.526 mg/kg、从28.12 mg/kg降低至2.501 mg/kg。利用7条Fe元素谱线建立玻尔兹曼曲线,获得等离子体温度随着掺杂

NaCl质量分数的变化情况,同时计算出相应的等离子体电子密度,结果表明:随着NaCl掺杂量的增加,等离子体温度与电子密度逐渐升高,掺杂NaCl可以提高激光与土壤的耦合效率,让更多的电子与原子发生碰撞,使形成的等离子体温度更高,导致光谱强度增强。向土壤中掺杂NaCl可以改变土壤的基质,但对土壤基质效应的影响没有明显的改善作用,这有待进一步实验探究验证。

参 考 文 献

- [1] 骆永明, 滕应. 我国土壤污染退化状况及防治对策[J]. 土壤, 2006, 38(5): 505-508.
Luo Y M, Teng Y. Status of soil pollution degradation and countermeasures in China[J]. Soils, 2006, 38(5): 505-508.
- [2] 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.
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.
- [3] 林晓梅, 曹玉莹, 赵上勇, 等. 激光诱导击穿光谱技术对土壤中重金属元素Cr的定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2021, 41(3): 875-879.
Lin X M, Cao Y Y, Zhao S Y, et al. Quantitative analysis of Cr in soil by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2021, 41(3): 875-879.
- [4] 杜闯, 高勋, 邵妍, 等. 土壤中重金属元素的双脉冲激光诱导击穿光谱研究[J]. 物理学报, 2013, 62(4): 045202.
Du C, Gao X, Shao Y, et al. Analyses of heavy metals by soil using dual-pulsed laser induced breakdown spectroscopy[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(4): 045202.
- [5] 于丹, 孙艳, 冯志书, 等. 样品温度和空间约束两种方法相结合对激光诱导击穿光谱的影响[J]. 中国光学, 2021, 14(2): 336-343.
Yu D, Sun Y, Feng Z S, et al. Effects of the combination of sample temperature and spatial confinement on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Optics, 2021, 14(2): 336-343.
- [6] Wang Y P, Wang Q Y, Chen A M, et al. Influence of sample temperature on nanosecond laser-induced Cu plasma spectra[J]. Optik, 2021, 230: 166338.
- [7] Babushok V I, DeLucia F C, Jr, Gottfried J L, et al. Double pulse laser ablation and plasma: laser induced breakdown spectroscopy signal enhancement[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2006, 61(9): 999-1014.
- [8] 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.
- [9] Wang Z, Hou Z Y, Lui S L, et al. Utilization of moderate cylindrical confinement for precision improvement of laser-induced breakdown spectroscopy signal[J]. *Optics Express*, 2012, 20(106): A1011-A1018.
- [10] 刘烨坤, 郝晓剑, 杨彦伟, 等. 腔体约束 LIBS 结合多变量回归的土壤 Ba 含量分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2022, 59(5): 0530005.
- Liu Y K, Hao X J, Yang Y W, et al. Analysis of Ba content in soil based on cavity confinement LIBS combined with multivariate regression[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2022, 59(5): 0530005.
- [11] 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.
- [12] Li C, Gao X, Li Q, et al. Spectral enhancement of laser-induced breakdown spectroscopy in external magnetic field[J]. *Plasma Science and Technology*, 2015, 17(11): 919-922.
- [13] Nassef O A, Elsayed-Ali H E. Spark discharge assisted laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2005, 60(12): 1564-1572.
- [14] Kiris V V, Tarasenko N V, Nevar E A, et al. Enhancement of analytical signal of laser induced breakdown spectroscopy by deposition of gold nanoparticles on analyzed sample[J]. *Journal of Applied Spectroscopy*, 2019, 86(5): 900-907.
- [15] 于丹, 孙艳, 冯志书, 等. 通过圆偏振光提高飞秒激光诱导击穿光谱的发射强度[J]. *中国激光*, 2021, 48(1): 0111001.
- Yu D, Sun Y, Feng Z S, et al. Improving emission intensity of femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy by using circular polarization[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(1): 0111001.
- [16] 黄一宸. LIBS 信号增强下的土壤重金属检测方法研究[D]. 保定: 河北大学, 2020: 30-35.
- Huang Y C. Research on the detection method of heavy metals in soil under the enhancement of LIBS signal[D]. Baoding: Hebei University, 2020: 30-35.
- [17] 刘小丹. 激光诱导击穿光谱技术在土壤植物信息检测中的应用[D]. 杭州: 浙江大学, 2021: 98-100.
- Liu X D. Application of laser induced breakdown spectroscopy in the detection of soil and plant information[D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2021: 98-100.
- [18] 孟德硕, 赵南京, 马明俊, 等. 玻尔兹曼曲线法在土壤激光诱导击穿光谱谱线识别中的应用研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(10): 103004.
- Meng D S, Zhao N J, Ma M J, et al. Research on Boltzmann plot used in soil laser induced breakdown spectroscopy for spectral line identification[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(10): 103004.