

激光与光电子学进展

基于空间限域提高激光诱导击穿光谱对猪饲料
Cu 元素的检测精度黄梦琴¹, 吴书佳¹, 姚明印^{1,2}, 刘子昊¹, 吴重玖¹, 薛龙^{1,2}, 刘木华^{1,2}, 黎静^{1,2*}¹江西农业大学工学院, 江西 南昌 330045;²江西省现代农业装备重点实验室, 江西 南昌 330045

摘要 为提高激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对猪饲料中重金属的定量分析精度,以市场常见猪饲料中的Cu元素为研究对象,采用偏最小二乘法(PLS)建立猪饲料中Cu元素定量分析模型,结合空间限域提高LIBS信号强度及定量模型精度,实验所用空间限域腔内腔直径和高度分别为4.5 mm和2 mm。采用九点平滑、标准正态变量变换、多元散射校正等方法对60组猪饲料样品的LIBS进行光谱预处理,并建立PLS预测模型。结果显示,基于圆柱形空间限域,利用九点平滑结合多元散射校正预处理效果最好。传统LIBS条件下预测集相关系数(R)为0.8684,预测均方根误差(RMSEP)为49.3,预测集平均相对误差(ARE)为43.95%;结合空间限域LIBS条件下 R 为0.9881, RMSEP为14.4, ARE为12.51%。研究结果表明,外加空间限域的LIBS技术能够明显提高猪饲料中Cu元素的光谱信号强度及PLS模型的精度,为猪饲料的精准安全检测提供较好的支持作用。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 猪饲料; 空间限域; 偏最小二乘法

中图分类号 O657.38

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP213301

Improving Detection Accuracy of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy
for Cu Element in Pig Feed Based on Spatial ConfinementHuang Mengqin¹, Wu Shujia¹, Yao Mingyin^{1,2}, Liu Zihao¹, Wu Chongjiu¹, Xue Long^{1,2},
Liu Muhua^{1,2}, Li Jing^{1,2*}¹School of Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang 330045, Jiangxi, China;²Jiangxi Key Laboratory of Modern Agricultural Equipment, Nanchang 330045, Jiangxi, China

Abstract To improve the accuracy of the quantitative analysis of heavy metals in pig feed by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), the Cu element in common pig feed in the market is taken as the research object, and a quantitative analysis model of the Cu element in pig feed is established by the partial least square (PLS) method, combining spatial confinement to improve LIBS signal intensity and quantitative model accuracy. The diameter and height of the spatial confinement cavity used in the experiment are 4.5 and 2 mm, respectively. Nine smooth, standard normal variable transformation, multiplicative scatter correction, and other methods are used to perform spectral preprocessing on the LIBS spectra of 60 groups of pig feed samples and build a PLS prediction model. The results show that, based on the cylindrical cavity confinement, using nine smooth combined with multiplicative scatter correction preprocessing has the best effect. Without spatial confinement, the correlation coefficient of the prediction set (R) is 0.8684, the root mean square error of prediction set (RMSEP) is 49.3, and the average relative error of the prediction set (ARE) is 43.95%. With spatial confinement, the R is 0.9881, the RMSEP is 14.4, and the ARE is 12.51%. The research results show that the addition of spatial confinement to LIBS technology can significantly improve the spectral signal intensity of the Cu element in pig feed and the accuracy of the PLS model. It provides better support for the precise safety inspection of pig feed.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; pig feed; spatial confinement; partial least squares

收稿日期: 2021-12-21; 修回日期: 2022-01-24; 录用日期: 2022-02-14; 网络首发日期: 2022-02-24

基金项目: 国家自然科学基金(31960363)

通信作者: *lijing3815@163.com

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)是近些年发展起来的一种对材料所含元素进行定性和定量分析的检测技术。由于其具有检测速度快、多元素同时诊断以及近乎无损检测等优点,近年来在空间探测^[1]、土壤污染^[2-3]、冶金^[4-5]、农产品检测^[6-8]、医学^[9-10]、文物^[11]、海洋勘测^[12]以及岩石探测^[13]等众多领域对其开展了相关研究工作。LIBS主要缺点是灵敏度相对较低,为了解决这一问题,研究人员提出许多不同增强办法,代表性方法有纳米粒子增强^[14-15]、磁约束^[16-17]、微波增强^[18-19]、火花放电增强^[20]和双脉冲^[21-23]等。

对比上述增强技术,空间限域 LIBS 技术凭借成本低廉、操作简单、效果稳定等优点被广泛研究。激光脉冲烧蚀样品表面产生等离子体,同时伴随高速膨胀的冲击波,其速度高于等离子体羽膨胀速度。在加载空间限域条件下,实际是给等离子体周围设置屏障,冲击波碰到腔体内壁被反射回去,反向传播的冲击波遇到等离子体产生相互作用,从而提高等离子体内粒子的碰撞几率,进而使 LIBS 信号增强。例如:Zhang 等^[24]发现在最优型腔、最优金纳米颗粒(Au-NPs)以及最优型腔和最优 Au-NPs 的组合下,增强因子分别约为 22.5、5.4 和 34.3,得出最佳空腔和最佳 Au-NPs 的组合增强效果最好。Shao 等^[25]使用圆柱形限域腔,增强因子为 8.3,可降低检测限。杨雪等^[26]使用平行板限域,发现激光能量越高时,其对 PMMA 材料中的 CN 分子线激发效果越好。Wang 等^[27]使用几种形状限域腔约束 Cu 等离子体,比较发现圆柱形限域腔增强效果最好,等离子体温度最高。上述研究分别使用约束装置研究空间限域对等离子体光谱辐射的影响。

Cu 是一种猪生长发育必需的微量元素,但过量饲喂可能对猪的健康生长和环境产生不利影响;猪肉作为人类食品之一,猪饲料直接影响食品安全,最终影响人类健康。因此,本文基于 LIBS 技术,以猪饲料中的 Cu 元素为检测对象,对 LIBS 数据进行预处理后建立相应偏最小二乘法(PLS)模型,分析有无空间限域条件下不同预处理方法对模型精度的影响。

2 材料和方法

2.1 实验装置

本文实验所使用的带有空间限域腔的激光诱导击穿光谱(CC-LIBS)系统如图 1 所示。所用脉冲激光发射源为 Nd:YAG 激光器(Vlite-200, Beamtech Optronics Co., Ltd., China),波长为 1064 nm,脉宽为 6~8 ns,频率 1~10 Hz 可调节,激光能量为 0~300 mJ。激光器水平发出的脉冲束经水平方向 45° 夹角安装的反射镜反射后垂直向下穿过穿孔反射镜,经平凸透镜($f=100$ mm)聚焦再穿过固定在样品正上方的空间限域腔后击打在样品表面产生等离子体。等离子体发射光谱

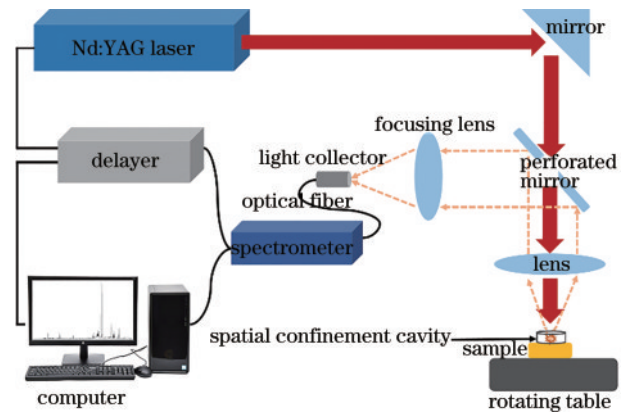


图 1 CC-LIBS 系统示意图

Fig. 1 Schematic diagram of CC-LIBS system

信号经平凸透镜再到穿孔反射镜反射后变为水平方向由透镜聚焦($f=100$ mm),耦合到光纤探头上。配备的双通道光谱仪(AvaSpec-ULS2048-2-USB2, Avantes, Netherlands)可采集 206~480 nm 波长范围内的等离子体信息,光电转换后传输至计算机储存分析。延时控制器精准控制激光器输出与光谱仪采集之间的时间间隔。样品放置于顺时针均匀速度旋转的二维旋转平台(SC300 控制器,北京卓立汉光有限公司)上。空间限域腔用 6061 铝合金加工而成,限域腔可以将伴随着等离子体产生的激波进行反弹,利用反弹后的激波对等离子体羽流进行压缩规整,使得等离子体羽流中粒子密度上升,碰撞几率增大,从而对等离子体发射光谱信号实现增强作用。当限域腔直径过小时,激波与等离子体羽流还未分离,二者与限域腔壁发生碰撞,使得等离子体温度迅速下降,因此未对等离子体发射光谱信号起到增强作用;限域腔直径过大时,激波运动距离过长,使得激波发生衰减,反弹后的激波能量发生减弱,对等离子体羽流压缩作用不明显,对等离子体发射光谱信号的增强作用减弱。当限域腔高度过低时,限域腔壁无法反弹足够多的激波用以对等离子体羽流进行压缩,随着空间限域腔高度的增加,反弹的激波也开始增强,对于等离子体发射光谱信号增强作用变得更明显;但是随着空间限域腔高度的一直增加,过高的空间限域腔会造成等离子体发射光谱信号采集量减少,使得收集到的光谱信号减弱。经实验室前期实验,选用圆柱形限域腔,直径为 4.5 mm,高度为 2 mm。

2.2 样品制备

采用市场购买的中猪配合饲料,为研究空间限域腔对不同浓度梯度猪饲料样品的影响,用粉末粉碎机(400Y, 铂欧五金厂)粉碎,称取 60 份样品,每份 10 g,并将 60 份 0~0.01 g(精确至 0.1 mg)的无水硫酸铜($\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, 含量 $\geq 99\%$, 西陇科学股份有限公司,中国)粉末分别充分溶于去离子水中,为了使样品混合均匀,将样品在室温环境下静置 12 h 后移至 55 °C 恒温鼓风干燥箱中干燥至质量不变后拿出。研

磨粉碎,每份称取 3 g 用全自动压片机制成直径为 25 mm、厚度为 3 mm 的圆饼状,一共制得 60 个圆饼状样品。

按照 GB/T 13885-2017《饲料中钙、铜、铁、镁、锰、

钾、钠和锌含量的测定原子吸收光谱法》的方法测定猪饲料中 Cu 的真实含量,每个样品测量 3 次取平均值后获得 Cu 实际含量列于表 1 中,经过查阅相关文献 [28],表中所列样品浓度在国内均有饲喂。

表 1 猪饲料样品中 Cu 元素的真实含量

Table 1 Actual content of Cu element in pig feed samples

Sample	Reference concentration / (mg·kg ⁻¹)	Sample	Reference concentration / (mg·kg ⁻¹)	Sample	Reference concentration / (mg·kg ⁻¹)	Sample	Reference concentration / (mg·kg ⁻¹)
01#	53.9±0.06	16#	60.8±0.04	31#	133.9±0.13	46#	224.7±0.14
02#	53.9±0.05	17#	61.4±0.03	32#	133.2±0.02	47#	219.0±0.25
03#	53.6±0.06	18#	61.1±0.07	33#	133.2±0.03	48#	210.9±0.17
04#	39.2±0.13	19#	80.8±0.01	34#	153.5±0.19	49#	265.0±0.22
05#	39.2±0.07	20#	80.2±0.04	35#	153.2±0.28	50#	265.6±0.22
06#	40.2±0.11	21#	78.9±0.08	36#	153.5±0.21	51#	268.7±0.11
07#	35.2±0.07	22#	96.2±0.05	37#	172.0±0.31	52#	289.0±0.10
08#	32.7±0.08	23#	95.9±0.13	38#	173.5±0.37	53#	288.4±0.13
09#	32.0±0.07	24#	95.3±0.17	39#	174.5±0.12	54#	286.5±0.08
10#	41.1±0.02	25#	107.8±0.05	40#	185.1±0.09	55#	305.7±0.15
11#	41.1±0.02	26#	107.4±0.20	41#	183.9±0.14	56#	302.2±0.26
12#	41.4±0.04	27#	108.7±0.18	42#	182.9±0.03	57#	297.9±0.33
13#	40.1±0.05	28#	108.8±0.12	43#	167.6±0.05	58#	293.3±0.37
14#	39.8±0.03	29#	106.0±0.12	44#	168.9±0.05	59#	301.4±1.19
15#	40.1±0.05	30#	103.5±0.05	45#	167.6±0.17	60#	297.3±0.23

2.3 实验方法

2.3.1 LIBS 获取

LIBS 信号会受到各种实验因素的影响,因此,为了提高光谱数据信号强度、稳定性以及实验的重复性,本文采用优化后的采集延时为 1.28 μs、能量为 235.1 mJ。为避免激光长时间烧蚀样品表面同一位置,并减弱样品不均匀性的影响,分别在传统 LIBS 和 CC-LIBS 系统下采集样品的 LIBS 图,首先将样品放置于匀速旋转平台上,采集每个样品表面激光烧蚀的 50 个不同点的数据,然后计算其平均值得到该样品的光谱图,每种 Cu 元素浓度采集 3 个平行样品,最终得到两种系统下各 60 幅 LIBS 图用于后续分析。

根据美国国家标准与技术研究院(NIST)的标准原子光谱数据库和实验所采集到的特征波长查找,本研究中 Cu 元素的主要特征谱线为:Cu I 324.7 nm 和 Cu I 327.4 nm,图 2 所示为 60# 样本在 324.301~328.421 nm 波段范围内的 LIBS 图,可以看出,LIBS 系统能有效检测到 Cu 元素的光谱信号。

2.3.2 光谱数据预处理

猪饲料样品表面平整度、光谱噪声和实验仪器系统一些参数等因素都会影响 LIBS 质量。在建模前用九点平滑(9SM)方法进行数据预处理可以减少光谱数据收集过程中伴随的一些误差和噪声对定量分析的影响。经 9SM 处理后,由于环境和基线偏移等的影

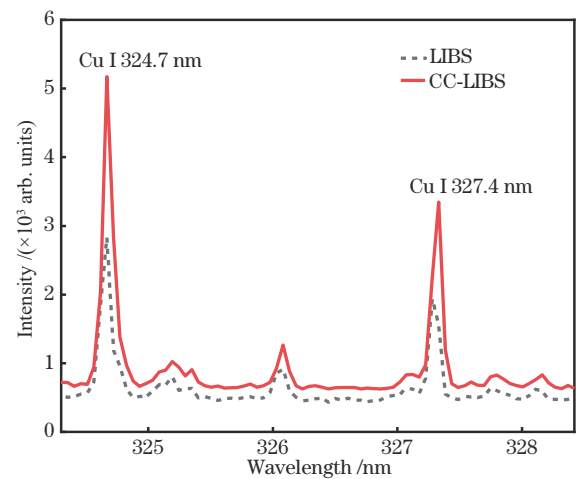


图 2 在 324.301~328.421 nm 波段内 60# 样本的 LIBS 图
Fig. 2 LIBS diagram from 324.301 to 328.421 nm of 60 # sample

响,还需要进一步数据预处理,常见的提高系统模型质量的数据预处理方法还包括多元散射校正(MSC)、标准正态变量变换(SNV)、一阶导数(FD)、二阶导数(SD)和中心化处理(Center)等。SNV 用于光谱标准化处理,校正样品颗粒散射影响。MSC 用于消除因样品颗粒不均匀而对光谱造成的散射影响,增强光谱与成分含量数据的相关性。FD 和 SD 用于消除基线漂移和背景干扰,提高灵敏度和信噪比。

本文在传统 LIBS 系统和 CC-LIBS 系统条件下, 采用 9SM 结合这 5 种光谱预处理方法对采集的 324.3~328.4 nm 范围内光谱数据进行处理, 研究其对建立的 PLS 模型的精度的影响。

2.3.3 PLS 模型分析

PLS 是一种常见的多元统计分析方法, 并且这种方法已经被证明是一种能够获得良好结果的 LIBS 定量分析手段, 广泛应用于光谱分析, 集合了主成分分析、多元线性回归和典型相关分析 3 种方法的优点。从两个数据集中提取主成分, 满足最大相关性的同时最大限度地保留原始变量信息, 得到主成分后进行多变量与多变量的回归建模^[29]。

模型中相关系数 (R) 是表示样品真实浓度和预测浓度线性相关程度的重要参数, 可用于评估建立

的校准模型数据质量; 预测均方根误差 (RMSEP) 和平均相对误差 (ARE), 可用于评估校准模型的预测精度。

3 结果与讨论

3.1 LIBS 图对比

实验采用圆柱形空间限域腔 (直径为 4.5 mm, 高度为 2 mm) 对 Cu 等离子体进行约束, 设置激光能量为 235.1 mJ, 采集延迟时间为 1.28 μ s, 收集到 Cu I 324.7 nm 和 Cu I 327.4 nm 特征谱线在传统 LIBS 系统与 CC-LIBS 系统条件下随浓度变化的光谱对比如图 3 所示, 可以看出, 在 CC-LIBS 系统条件下 Cu I 324.7 nm 和 Cu I 327.4 nm 的谱线强度比传统 LIBS 系统采集的光谱强度更高。

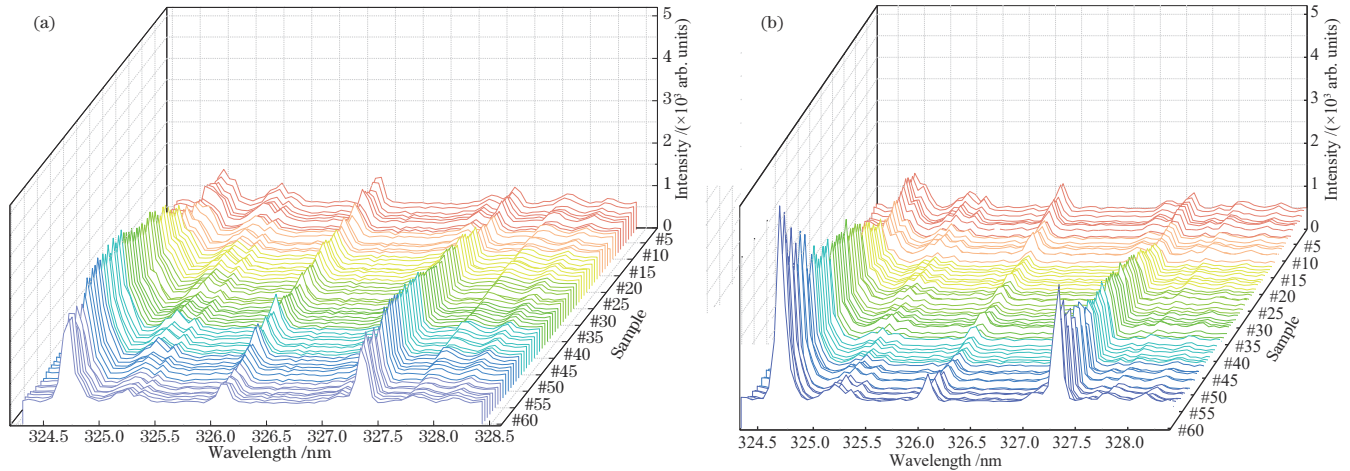


图 3 Cu 元素在两种 LIBS 条件下光谱强度随浓度变化图。(a) LIBS; (b) CC-LIBS

Fig. 3 Spectral intensity of Cu element changing with concentration under two LIBS conditions. (a) LIBS; (b) CC-LIBS

3.2 空间限域对检测精度的影响

模型精度用 RMSEP 和 ARE 两个公式评判, RMSEP 和 ARE 越小, 说明模型预测精度越高, 分别采用下列公式计算:

$$e_{\text{RMSEP}} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (a_i - b_i)^2}{m}}, \quad (1)$$

$$e_{\text{ARE}} = \frac{\sum_{i=1}^m \left| \frac{a_i - b_i}{b_i} \right|}{m}, \quad (2)$$

式中: a_i 和 b_i 分别表示预测集第 i 个猪饲料样品浓度的预测值和实测值; m 表示预测集样品数。

分别使用传统 LIBS 系统和 CC-LIBS 系统采集样本数据, 将实验光谱数据先分别进行 9SM 处理, 再分别采用 SNV、MSC、Center、FD 和 SD 等方法进行预处理, 最后利用 PLS 方法进行 Cu 元素含量的预测模型建立, 并计算每个模型的相关系数 R 和 RMSEP, 列于表 2 中, 进行模型效果对比。由表 2 中结果可知, CC-LIBS 系统所采集数据建立的检测模型, 其相关系数 R

表 2 有无空间限域的 5 种预处理方法 PLS 建模预测结果

Table 2 Prediction results of PLS models for five pretreatment methods with and without spatial confinement

Pretreatment method	Without confinement		With confinement	
	R	RMSEP	R	RMSEP
SNV	0.9099	41.8	0.9868	16.5
MSC	0.8684	49.3	0.9881	14.4
Center	0.9515	28.4	0.9676	25.3
FD	0.9308	32.9	0.9732	24.7
SD	0.9431	30.0	0.9826	19.0

都高于传统 LIBS 系统数据的模型, RMSEP 则比传统 LIBS 系统数据的模型更低。

由表可知, CC-LIBS 系统条件下, 9SM 结合光谱预处理方法中, 采用 9SM 结合 MSC 可确认为是 LIBS 结合 PLS 检测猪饲料中 Cu 元素含量的最佳预处理方法, R 和 RMSEP 分别为 0.9881 和 14.4。

分别采用 CC-LIBS 和传统 LIBS 系统采集样本数据, 利用上述 MSC 预处理方法的 PLS 定量模型, 计算得到模型的预测浓度和相对误差, 列于表 3 中, 进

表 3 MSC 预处理模型 Cu 元素预测结果
Table 3 Prediction results of Cu element in MSC pretreatment model

Sample	Reference concentration / (mg·kg ⁻¹)	Without confinement		With confinement	
		Predicted concentration / (mg·kg ⁻¹)	Relative error / %	Predicted concentration / (mg·kg ⁻¹)	Relative error / %
3#	35.150	-3.594	110.22	45.321	28.94
7#	40.146	27.319	31.95	50.029	24.62
11#	41.075	59.296	44.36	49.408	20.29
15#	53.907	-21.063	139.07	49.268	8.61
19#	78.937	112.957	43.10	89.777	13.73
23#	95.912	126.808	32.21	84.715	11.67
27#	107.446	163.677	52.33	122.788	14.28
31#	133.200	196.734	47.70	155.134	16.47
35#	153.535	214.088	39.44	157.989	2.90
39#	168.866	240.759	42.57	183.333	8.57
43#	182.927	206.155	12.70	161.797	11.55
47#	219.028	262.547	19.87	240.801	9.94
51#	268.743	276.095	2.74	249.887	7.02
55#	293.271	250.601	14.55	307.080	4.71
59#	302.249	222.260	26.46	289.109	4.35

行 ARE 的对比。对于传统 LIBS 系统数据,利用 MSC 处理方法的模型预测 Cu 元素的 ARE 为 43.95%,而 CC-LIBS 系统数据,利用 MSC 光谱预处理后所建立模型预测 Cu 元素的 ARE 为 12.51%。由该结果可知,CC-LIBS 系统所采集数据建立的模型所得的 ARE 更低。

综上所述,CC-LIBS 系统所采集的数据建立的模型相关系数 R 高于传统 LIBS 系统数据的模型, RMSEP 和 ARE 低于传统 LIBS 系统数据的模型。说明 CC-LIBS 系统具有更高的预测精度,建立的模型质量更好。

4 结 论

利用加载直径为 4.5 mm,高度为 2 mm 限域腔的 LIBS 检测装置获取 60 组不同浓度的猪饲料样品中 Cu 元素的强度和谱线位置信息,结合 9SM、SNV、MSC、Center、FD、SD 等对样品光谱数据进行预处理,利用原子吸收光谱法测得样品中 Cu 含量作为参考浓度。对 PLS 模型进行对比验证发现,有空间限域腔约束的 LIBS 系统有更高的预测精度,建立的模型质量更好。其中,9SM 结合 MSC 预处理方法建立的模型效果最佳。有空间限域预测集的 R 、RMSEP 和 ARE 分别为 0.9881、14.4 和 12.51%。该研究结果表明,LIBS 技术结合空间限域提高了对猪饲料中重金属 Cu 的定量分析精度,为农产品的安全检测提供了技术方法,也为将来设计研究便携式 LIBS 装置实现现场快速高效检测提供了支持。

参 考 文 献

- [1] Kubitzka S, Schröder S, Dietz E, et al. Detecting sulfur on the Moon: the potential of vacuum ultraviolet laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2020, 174: 105990.
- [2] Lin X M, Huang Y T, Lin J J, et al. The effect of self-absorption compensation methods on the quantitative analysis of soil samples using Laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Optik, 2021, 243: 167301.
- [3] 邢如月. 基于大气压辉光放电提高激光诱导击穿光谱灵敏度的研究[D]. 上海: 上海师范大学, 2020.
Xing R Y. Study on improving the sensitivity of laser-induced breakdown spectroscopy based on atmospheric glow discharge[D]. Shanghai: Shanghai Normal University, 2020.
- [4] Fuentes R, Luarte D, Sandoval C, et al. Data fusion of Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Diffuse Reflectance for improved analysis of mineral species in copper concentrates[J]. Minerals Engineering, 2021, 173: 107193.
- [5] 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.
- [6] Li X L, He Z N, Liu F, et al. Fast identification of soybean seed varieties using laser-induced breakdown spectroscopy combined with convolutional neural network

- [J]. *Frontiers in Plant Science*, 2021, 12: 714557.
- [7] Yao M Y, Fu G R, Xu J, et al. *In situ* diagnosis of mature HLB-asymptomatic citrus fruits by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2021, 60(20): 5846-5853.
- [8] Guo L B, Zheng W N, Chen F, et al. Meat species identification accuracy improvement using sample set portioning based on joint x-y distance and laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2021, 60(20): 5826-5831.
- [9] Zanetti T C, Catelani T A, Pereira-Filho E R, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy as a tool for homogeneity measurements in medicine tablets[J]. *Laser Physics*, 2020, 30: 035701.
- [10] Wang J M, Li X J, Zheng P C, et al. Spectral characterization of collinear double-pulse laser induced breakdown spectroscopy (DP-LIBS) for the analysis of the Chinese traditional medicine *artemisia annua*[J]. *Analytical Letters*, 2020, 53(18): 2921-2934.
- [11] Kuzmanovic M, Stancalie A, Milovanovic D, et al. Analysis of lead-based archaeological pottery glazes by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics & Laser Technology*, 2021, 134: 106599.
- [12] Li N, Guo J J, Zhu L, et al. Effects of ambient temperature on laser-induced plasma in bulk water[J]. *Applied Spectroscopy*, 2019, 73(11): 1277-1283.
- [13] Li Q Z, Zhang W, Tang Z Y, et al. Determination of fluorine content in rocks using laser-induced breakdown spectroscopy assisted with radical synthesis[J]. *Talanta*, 2021, 234: 122712.
- [14] Salajková Z, Gardette V, Kaiser J, et al. Effect of spherical gold nanoparticles size on nanoparticle enhanced Laser Induced Breakdown Spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 179: 106105.
- [15] 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.
- [16] Chishti N A, Bashir S, Dawood A, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy of aluminum plasma in the absence and presence of magnetic field[J]. *Applied Optics*, 2019, 58(4): 1110-1120.
- [17] Hussain A, Xun G, Asghar H, et al. Enhancement of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) signal subject to the magnetic confinement and dual pulses[J]. *Optics and Spectroscopy*, 2021, 129(4): 452-459.
- [18] Al Shuaili A A, Al Hadhrami A M, Wakil M A, et al. Improvement of palladium limit of detection by microwave-assisted laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2019, 159: 105666.
- [19] Oba M, Miyabe M, Akaoka K, et al. Development of microwave-assisted, laser-induced breakdown spectroscopy without a microwave cavity or waveguide[J]. *Japanese Journal of Applied Physics*, 2020, 59(6): 062001.
- [20] Wang Q Y, Chen A M, Liu Y T, et al. Reduction of self-absorption in femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy using spark discharge[J]. *Physics of Plasmas*, 2021, 28(8): 083301.
- [21] Qiu Y, Wu J, Yu H, et al. Measurement of trace chromium on structural steel surface from a nuclear power plant using dual-pulse fiber-optic laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Surface Science*, 2020, 533: 147497.
- [22] Bhatt C R, Hartzler D, Jain J C, et al. Evaluation of analytical performance of double pulse laser-induced breakdown spectroscopy for the detection of rare earth elements[J]. *Optics & Laser Technology*, 2020, 126: 106110.
- [23] 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.
- [24] Zhang L L, Yang Y W. Optimally enhanced optical emission in laser-induced breakdown spectroscopy by combining a cylindrical cavity confinement and Au-Nanoparticles action[J]. *Optik*, 2020, 220: 165129.
- [25] Shao J F, Wang T F, Guo J, et al. Effect of cylindrical cavity height on laser-induced breakdown spectroscopy with spatial confinement[J]. *Plasma Science and Technology*, 2017, 19(2): 93-98.
- [26] 杨雪, 陈安民, 李苏宇, 等. 平行板约束对激光诱导 PMMA 等离子体中 CN 分子光谱的影响[J]. *中国激光*, 2020, 47(8): 0811002.
- Yang X, Chen A M, Li S Y, et al. Effect of parallel plate constraint on CN molecular spectra in laser-induced PMMA plasma[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(8): 0811002.
- [27] 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.
- [28] 李梦云, 崔锦, 郭金玲, 等. 河南省规模化猪场饲料及粪便中氮磷、重金属元素及抗生素含量调查与分析[J]. *中国畜牧杂志*, 2017, 53(7): 103-106.
- Li M Y, Cui J, Guo J L, et al. Investigation and analysis of nitrogen, phosphorus, heavy metals and antibiotics in feed and feces of large-scale pig farms in Henan Province [J]. *Chinese Journal of Animal Science*, 2017, 53(7): 103-106.
- [29] Chen F, Lu W J, Chu Y W, et al. High accuracy analysis of fiber-optic laser-induced breakdown spectroscopy by using multivariate regression analytical methods[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2021, 180: 106160.