

激光与光电子学进展

基于激光诱导击穿光谱技术的马铃薯中龙葵素及营养元素的检测

蒋楠, 李静文, 韩骧, 王妍婷, 杨馥嘉, 沈礼*

天津市量子光学与智能光子学重点实验室, 天津理工大学理学院, 天津 300384

摘要 作为日常生活中常见的茎类蔬菜, 马铃薯除了含有丰富的碳水化合物, 还含有矿物质、叶黄素等对人体健康有益的活性物质。关于马铃薯表皮、果肉和芽中含有的营养元素和龙葵素的研究在食品安全和马铃薯质量评估方面具有重要意义。首先, 利用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术获得马铃薯表皮、果肉和芽的光谱, 对马铃薯不同部位含有的营养元素和龙葵素进行分析; 其次, 观察不同部位的光谱中金属元素和非金属元素光谱峰强度的差异; 最后, 通过计算激光诱导等离子体温度和电子数密度, 从局域热平衡条件和离子与原子密度比两个方面探讨产生这种差异的原因。结果表明, LIBS技术是分析马铃薯不同部位所含各种元素的一种可靠和有效的原位、在线测试方法。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 马铃薯; 龙葵素; 元素分析

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP231009

Determination of Solanine and Nutrient Elements in Potatoes by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Jiang Nan, Li Jingwen, Han Xiang, Wang Yanting, Yang Fujia, Shen Li*

Tianjin Key Laboratory of Quantum Optics and Intelligent Photonics, School of Science, Tianjin University of Technology, Tianjin 300384, China

Abstract As a common stem vegetable in daily life, potatoes not only contain rich carbohydrates but also contain minerals, lutein and other active substances beneficial to human health. Studies on the nutrients and solanine contained in the skin, flesh and sprout of potatoes are of great significance for food safety and potato quality assessment. First, the spectra of skin, flesh and sprout of potatoes are obtained by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), and the nutrient elements and solanine in different parts of potatoes are analyzed. Second, the difference in spectral peak intensity between metallic and non-metallic elements in different parts of the potatoes is observed. Finally, the reason for the difference is discussed in terms of the local thermal equilibrium condition and the ratio of ion to atom densities by the calculation of the temperature and electron density of the laser-induced plasma. Results show that LIBS is a reliable and effective *in situ* and online test methods for the analysis of various elements in different potato parts.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; potato; solanine; elemental analysis

1 引言

作为四大主食之一的马铃薯具有较高的营养价值, 含有蛋白质、矿物质(K、Ca和Mg等)、叶黄素和酚类化合物等多种成分^[1], 有“地下苹果”之称。其中:K和Mg等矿物质在预防与高钠摄入有关的心血管疾病方面起着关键作用^[2]; 从食物中适量摄取叶黄素能起

到保护眼睛的功效^[3]; 酚类化合物具有保护细胞免受氧化应激破坏的作用, 同时也具有抗癌、抗高血压、抗血栓、抗氧化和抗炎活性的作用^[4]。此外, 马铃薯也可以作为合成银纳米粒子的重要原材料, 用来增强激光诱导击穿光谱(LIBS)的信号^[4]。然而, 储存不当会促进马铃薯发芽, 使得龙葵素的含量上升甚至超过食用安全标准^[5]。龙葵素作为一类有毒的糖苷生物碱, 在

收稿日期: 2023-04-03; 修回日期: 2023-05-11; 录用日期: 2023-05-26; 网络首发日期: 2023-07-12

基金项目: 国家级大学生创新创业训练计划(202110060008, 202210060010)

通信作者: *shenli@tjut.edu.cn

马铃薯中主要以 α -茄碱和 α -卡茄碱两种形式存在,它们含有较多的 O 原子和 N 原子^[6]。

马铃薯所含元素的传统分析方法主要有电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-OES)^[7]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[8]和原子吸收光谱法(AAS)^[9]等。马铃薯中龙葵素的检测方法主要有高效液相色谱法(HPLC)^[6,10]和液相色谱-质谱联用法(LC-MS)^[11]等。这些检测方法通常需要复杂的样品预处理,且检测设备成本较高。而 LIBS 技术具有快速、原位和可同时检测多元素的优势,被誉为分析化学领域的“未来超级明星”^[12]。该技术已经被广泛用于煤炭^[13]、化妆品^[14]和土壤检测^[15]等诸多方面。Juvé 等^[16]和 Beldjilali 等^[17]利用 LIBS 技术对马铃薯的表皮和果肉所含元素进行分析,均得到了表皮中 Al、Mn 和 Si 等元素含量较高的结果。Lei 等^[18]利用时间分辨 LIBS 技术研究了新鲜马铃薯激光诱导等离子体温度和电子数密度的时间演化特性,使用免定标 LIBS(CF-LIBS)技术定量检测了马铃薯中的微量元素。Chen 等^[19]利用 LIBS 技术结合多元线性回归法对马铃薯中的 Cr 元素进行了定量分析。然而,目前尚未有利用 LIBS 技术同时检测马铃薯芽、表皮和果肉 3 个不同部位所含元素以及龙葵素的报道。

基于以上原因,本文利用 LIBS 技术对马铃薯芽、表皮和果肉不同部位含有的营养元素和龙葵素进行了分析。首先,获得了马铃薯不同部位的 LIBS 光谱,使用 Ca 元素谱线作为内参考线,分析了不同部位元素分布的特点,根据 Al、Mn 和 Ba 等有毒元素在马铃薯表皮和果肉上的不同分布,探讨了表皮对果肉的保护作用;其次,结合龙葵素的元素组成,对龙葵素在马铃薯不同部位的分布进行了讨论;最后,根据 H_{α} 谱线拟合计算得到的电子数密度以及由 Saha-Boltzmann 图拟合得到的等离子体温度,分析了马铃薯芽、表皮和果肉光谱中金属和非金属元素谱线强度不同的原因。

2 实验部分

2.1 实验装置

图 1 为 LIBS 实验装置示意图。通过计算机生成脉冲信号触发自制 Nd:YAG 激光器产生波长为 1064 nm、脉冲能量约为 100 mJ、脉冲宽度约为 20 ns 的激光,该脉冲激光依次经过 3 个反射镜 M_1 、 M_2 、 M_3 和光阑后,通过焦距为 60 mm 的平凸透镜 L_1 聚焦于放置在样品台的马铃薯表面,平凸透镜与样品表面距离为 58 mm。高能脉冲激光烧蚀马铃薯表面产生等离子体,烧蚀坑直径小于 100 μm ,激光能量密度大于 $1.3 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$ 。4 个不同焦距的平凸透镜将等离子体退激发产生的发射荧光耦合进入光纤,并最终传输至四通道电荷耦合器件(CCD)光谱仪(AvaSpec-2048-USB2)。光谱仪由激光电源产生的脉冲信号触发,其

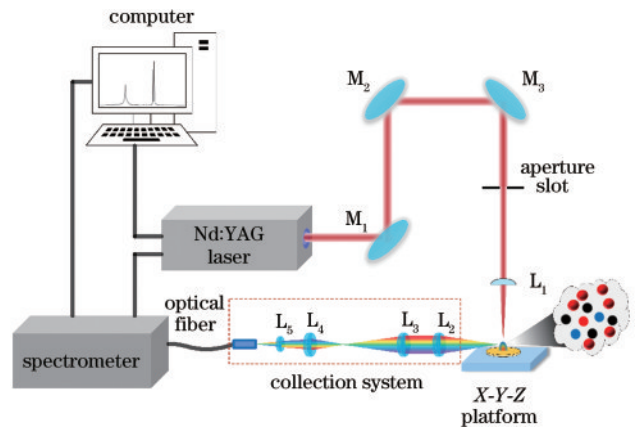


图 1 LIBS 实验装置

Fig. 1 LIBS experimental setup

采集的光谱范围为 300~950 nm,4 个通道光谱分辨率介于 0.10~0.15 nm。为提高光纤耦合效率,收集更多等离子体辐射光谱,收光系统中 4 个平凸透镜 L_2 、 L_3 、 L_4 、 L_5 的焦距分别为 60,150,60,10 mm。为了降低韧致辐射和复合辐射产生的辐射背景对 LIBS 光谱的影响,相对于激光与样品作用时间,荧光采集时间延时设置为 1.3 μs ,积分时间为 1.05 ms。使用透明胶带将包含表皮、芽和果肉的马铃薯固定在二维数控位移台上,为了避免不同烧蚀坑之间的影响,令烧蚀坑间隔为 0.2 mm。为了降低激光能量波动和样品表面平整度等对信号造成的影响,对马铃薯表皮、芽和果肉不同部分均进行 200 次采样,每次采样对同一点位仅作用一个脉冲,最后通过处理获得平均后的光谱。

2.2 样品制备

实验用马铃薯是采购于当地市场的新鲜马铃薯。用去离子水将马铃薯表面反复清洗 3 次,去除马铃薯表面的尘土。为了促进马铃薯发芽,将马铃薯置于室外阳光处 30 天。待马铃薯表皮长出芽后,切取厚度约为 1 mm、尺寸约为 20 mm \times 20 mm 包含表皮和芽且表面相对平整的马铃薯。去除 10 mm \times 10 mm 的表皮,露出果肉。将该部分马铃薯使用透明胶带固定在样品台上采集 LIBS 光谱。

3 分析与讨论

3.1 光谱分析

图 2 是在大气环境下获得的马铃薯表皮、果肉和芽的 LIBS 光谱。根据 NIST(National Institute of Science and Technology)^[20]数据库对可能的元素谱线进行了识别。从图 2 中可以观察到非常丰富的元素谱线,并且马铃薯不同部位的元素谱线存在着明显的差异。除了有 K、Ca、Mg 和 Na 等人体所需常量元素的谱线以外,还发现了 Fe、Ti、Al、Cu、Li、Mn、Ba、Sr 和 Si 等微量元素的谱线,另外还观察到与有机生物密切相关的 C、N、O 和 H 等元素的谱线以及 CN 自由基的谱线。

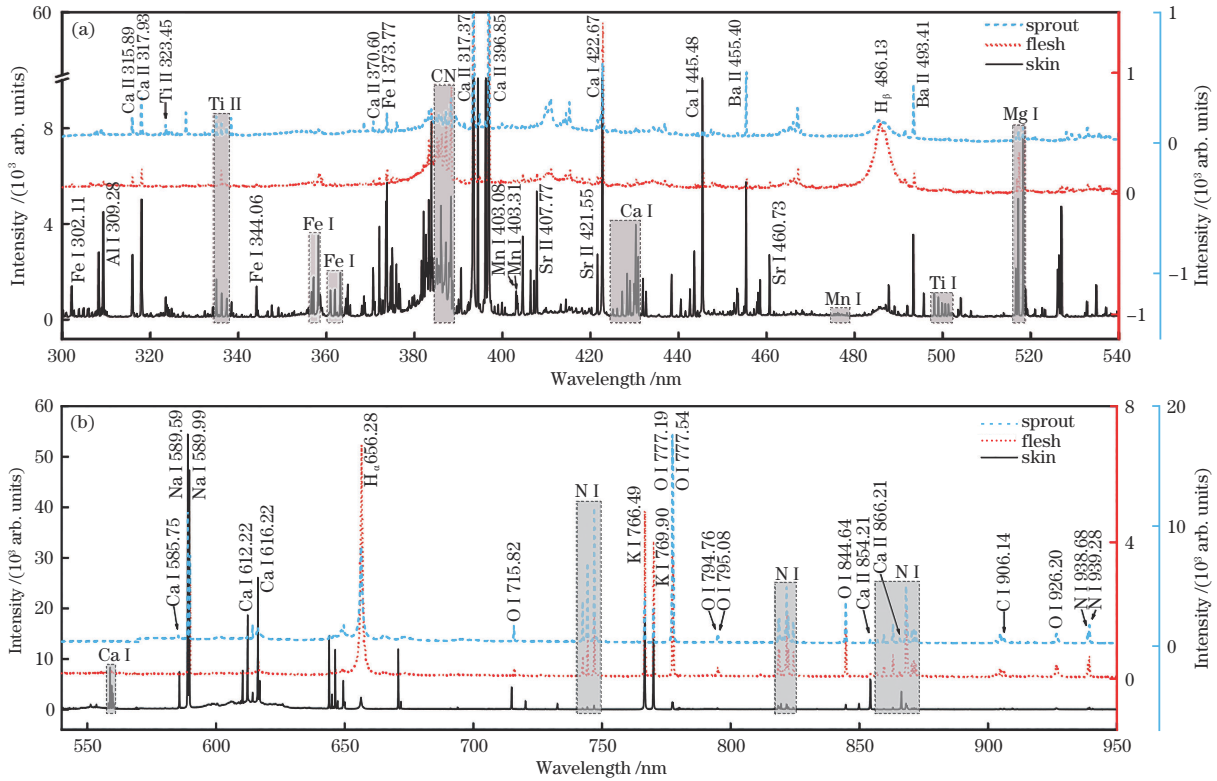


图 2 马铃薯表皮、果肉和芽的 LIBS 光谱。(a) 300~540 nm 范围的光谱; (b) 540~950 nm 范围的光谱

Fig. 2 LIBS spectrum of skin, flesh and sprout of the potato. (a) Spectrum in the range of 300–540 nm range; (b) spectrum in the range of 540–950 nm

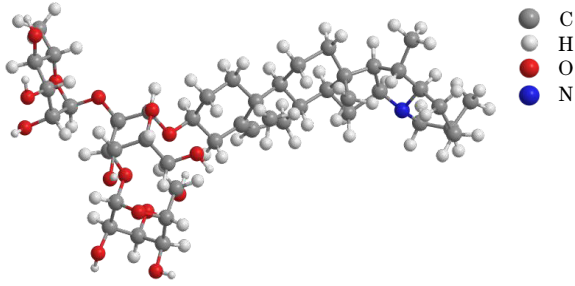
由于激光能量波动、样品表面反射率和平整度及马铃薯芽、表皮和果肉含水量的不同,元素谱线的峰强度并不能直接反映不同部位元素的差异。在检测到的元素中,Ca 可以作为合适的参考元素,因为它在蔬菜中的含量相对较高,分布较均匀^[18],而且从图 2 中也可以看出 Ca 元素的原子和离子线非常多,并有很多较强的谱线。因此选择 Ca I 422.67 nm 光谱峰作为内参考线,获得了不同元素光谱峰强度与该光谱峰强度的比值,如表 1 所示。该比值反映了各种元素在马铃薯不同部位的相对含量。马铃薯中富含 K 元素,它可以调节体内酸碱平衡和细胞渗透压,起到降低血压的作用^[21]。从图 2 和表 1 中可以看到,果肉中 K 元素的含量远远高于表皮中 K 元素的含量。另外,对于微量元素 Fe、Cu、Al、Mn、Si、Ti、Li、Sr 和 Ba 而言,其在表皮中的含量均比在果肉中的高,这说明马铃薯表皮对于土壤中的这些元素有一定的筛选和过滤作用,可以降低外界环境对果肉的影响。尽管马铃薯通常被认为主要提供碳水化合物和能量,但它也提供一些必要元素,如 Fe 和 Cu 元素^[22]。在荷兰,马铃薯是饮食中仅次于面包的 Cu 元素的第二大摄取来源。另外,对于 Fe 元素含量而言,马铃薯居于面包和肉类之后^[23]。除此之外,在光谱中还观察到了 CN 自由基,它可能是由样品中的 C 原子与周围空气或者样品自身的 N 原子结合而形成的,或者来自样品有机物分子的 C—N 化学键

表 1 不同元素光谱峰强度与 Ca I 422.67 nm 光谱峰强度的比值
Table 1 Ratios of spectral peak intensities of different elements to Ca I 422.67 nm

Species	Wavelength /nm	Skin	Flesh	Sprout
K I	766.49	0.990	3.600	8.200
Mg I	518.36	0.420	0.390	0.180
Fe I	373.77	0.300	0.093	0.280
Cu I	324.75	0.020	0.012	0.017
Al I	396.15	1.090	0.065	0.120
Mn I	403.08	0.056	0.015	0.009
Si I	390.55	0.110	0.008	0.034
Ti II	334.94	0.290	0.048	0.059
Li I	670.77	0.660	0.038	0.210
Sr II	407.77	0.087	0.006	0.270
Ba II	455.40	0.310	0.045	0.960
O I	777.19	0.081	2.700	34.000
N I	746.83	0.046	1.400	22.000

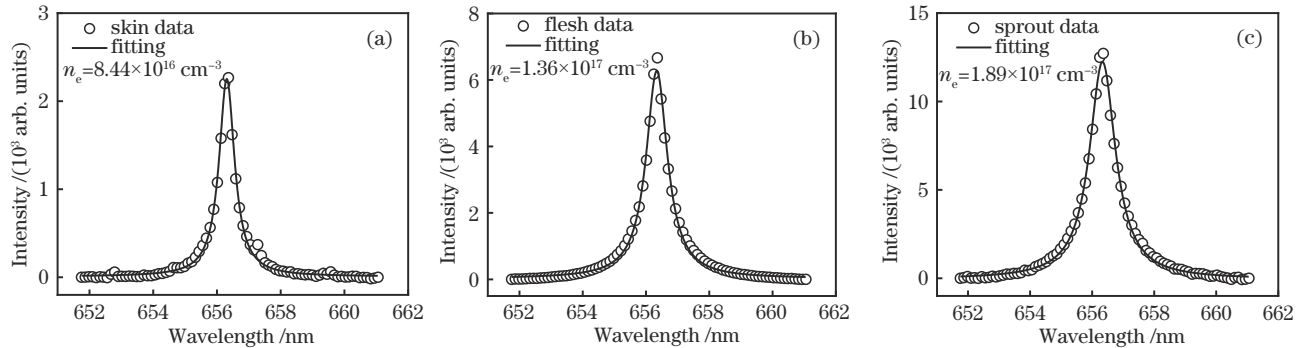
碎片^[24]。

马铃薯中的龙葵素主要有 α -茄碱和 α -卡茄碱两种形式,占马铃薯中总糖苷生物碱的 95%^[11]。 α -茄碱和 α -卡茄碱的分子式分别为 $C_{45}H_{73}NO_{15}$ 和 $C_{45}H_{73}NO_{14}$, 含有较多的 O 和 N 原子,其中 α -茄碱的分子结构如图 3 所示。从图 2 中可以看到,芽光谱中 O 和 N 谱线的峰强度要显著强于表皮和果肉光谱中的 O 和 N 光谱峰强

图 3 α -茄碱分子结构Fig. 3 Molecular structure of α -solanine

度。表 1 也反映了这样的结果。以上结论从侧面印证了马铃薯芽中龙葵素含量最高,果肉中龙葵素含量较低,而未发芽表皮中龙葵素含量处于中等水平的结果^[5]。值得注意的是,由于 LIBS 实验是在空气环境下进行的,需要考虑空气中的 O 和 N 对实验结果的影响。但是,马铃薯芽、表皮和果肉的 LIBS 实验是在激光能量以及透镜与样品距离相同的实验条件下进行的,所以可以认为激光解离空气中的 N_2 和 O_2 分子产生的 N 和 O 原子在马铃薯芽、表皮和果肉中是一致的。因此,马铃薯芽、表皮和果肉 LIBS 光谱中 O 和 N 谱线的峰强度的差别来源于马铃薯不同部位 O 和 N 含量的差异。

另外,从图 2 中可以看到,在马铃薯表皮的 LIBS

图 4 H_{α} 谱线的 Lorentz 拟合结果和电子数密度。(a) 马铃薯表皮;(b) 马铃薯果肉;(c) 马铃薯芽Fig. 4 Lorentz fitting results and electronic densities of H_{α} lines. (a) Skin of potato; (b) flesh of potato; (c) sprout of potato

在激光诱导等离子体中,要达到局域热平衡(LTE),电子数密度必须足够大,以确保碰撞过程主导辐射过程,这通常用 McWhirter 准则^[26]来描述:

$$n_e \geq 1.6 \times 10^{12} T^{1/2} \Delta E^3, \quad (2)$$

式中: T 为等离子体温度(K); ΔE 为电子跃迁能级间隔中的最大值(eV)。非金属元素的能级间隔较大,这意味着非金属元素需要更高的电子数密度才能达到 LTE。以非金属 N 原子和金属 Ca 原子为例,查阅 NIST^[20]数据库后得到:非金属 N 原子的电离能为 14.53413 eV;金属 Ca 原子的电离能为 6.11316 eV。当等离子体温度为 8000 K 时,由式(2)计算得到的非金属 N 原子和金属 Ca 原子的电子数密度临界值分别为 $4.39 \times 10^{17} \text{ cm}^{-3}$ 和 $3.27 \times 10^{16} \text{ cm}^{-3}$ 。将计算结果与图 4 所示的马铃薯不同部位激光诱导等离子体的电子

光谱中,Ca、K、Mg 和 Fe 等金属元素的光谱峰强度整体比 C、N、O 和 H 等非金属元素的光谱峰强度更高,但是芽和果肉的结果恰好与马铃薯表皮所呈现的结果相反,并且在芽光谱中更加明显。这可能是样品表面反射率、平整度和含水量的不同导致了激光能量吸收不同,进而使得激光诱导等离子体最重要的两个参数——温度和电子数密度不同,最终造成了金属元素和非金属元素光谱峰的差异。

3.2 电子数密度

空气中的 LIBS 光谱一般都存在 H 谱线。由于 Balmer 线的特征以及 H 的低丰度保证了 H 谱线自吸收效应比较小,并且 H 谱线的 Stark 展宽比重元素谱线的 Stark 展宽要高一个量级,因此电子数密度 n_e 的测量误差会明显降低。 n_e 可由 H_{α} 谱线的线宽 $\Delta\lambda_{1/2}$ 计算^[25]:

$$n_e = 8.02 \times 10^{12} \left(\Delta\lambda_{1/2} / \alpha_{1/2} \right)^{3/2}, \quad (1)$$

式中, $\alpha_{1/2}$ 表示简化的 H_{α} 谱线 Stark 加宽系数。图 4(a)~(c) 分别为马铃薯表皮、果肉和芽光谱的 H_{α} 谱线 Lorentz 拟合曲线和电子数密度 n_e 的计算结果。可以看到:芽的激光诱导等离子体电子数密度明显高于果肉和表皮的激光诱导等离子体电子数密度;而果肉的激光诱导等离子体电子数密度比表皮要大,这与文献[17]结果一致。

数密度比较后可知,非金属 N 原子处于非 LTE 状态,而金属 Ca 原子处于 LTE 状态。对于表皮而言,激光诱导等离子体电子数密度较低,因此在等离子体中只是金属元素建立了 LTE,而部分非金属元素并没有建立 LTE,即等离子体中只建立了部分 LTE。这导致金属元素不同能级的粒子数分布遵循 Boltzmann 分布,而部分非金属元素不同能级的粒子数分布相对于 Boltzmann 分布有所衰减。这是导致表皮 LIBS 光谱中金属元素的光谱峰强度整体比非金属元素的光谱峰强度要强的原因之一。

3.3 等离子体温度

在满足化学计量烧蚀、LTE 和光学薄的假设下,原子谱线强度 $I_{\lambda,ji}$ (j 和 i 分别为跃迁上、下能级, λ 为波长)与上能级 E_j 的关系^[27]可以表示为

$$\ln \left[\frac{I_{\lambda,ji}}{A_{ji}g_j} \right] = -\frac{E_j}{kT} + \ln \left[\frac{F n_p C_s}{U_s(T)} \right], \quad (3)$$

式中: A_{ji} 为自发辐射跃迁强度; g_j 为上能级简并度; k 为 Boltzmann 常数; F 为经过不同波长收光效率校正后得到的与波长无关的系统收光效率; n_p 为等离子体总粒子数密度; C_s 为元素含量; $U_s(T) = \sum_i g_i \exp[-E_i/(kT)]$, 为温度 T 时的原子配分函数。

结合 Saha 方程:

$$\frac{n_{ii}}{n_1} = \frac{(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n_e h^3} \frac{2U_s^*(T)}{U_s(T)} \exp\left(-\frac{E_{ion}}{kT}\right), \quad (4)$$

式中: n_{ii} 和 n_1 分别为给定元素的离子和原子密度; m_e 为电子质量; h 为 Planck 常量; $U_s^*(T)$ 为温度 T 时的离子配分函数; E_{ion} 为原子的电离能。离子谱线强度 $I_{\lambda,ji,ion}$ 与上能级 E_j^* 的关系^[28]可以表示为

$$\ln \left(\frac{I_{\lambda,ji,ion}}{A_{ji}g_j} \right) - \ln \left[\frac{2(2\pi m_e kT)^{3/2}}{n_e h^3} \right] = -\frac{E_j^*}{kT} + \ln \left[\frac{F n_p C_s}{U_s(T)} \right], \quad (5)$$

式中, $E_j^* = E_j + E_{ion}$ 。根据式(3)和式(5)可以获得表皮、果肉和芽中 Ca 元素的 Saha-Boltzmann 图, 如图 5 所示。其中原子和离子谱线 x^* 分别为 E_j 和 E_j^* , y^* 分别为 $\ln[I_{\lambda,ji}/(A_{ji}g_j)]$ 和 $\ln[I_{\lambda,ji,ion}/(A_{ji}g_j)] - \ln[2(2\pi m_e kT)^{3/2}/(n_e h^3)]$ 。拟合直线的斜率与温度有关, 可以看到, 芽的激光诱导等离子体温度最高, 而表皮的激光诱导等离子体温度最低。结合式(4)计算得到的等离子体温度和电子数密度, 可以求出表皮、果肉和芽中激光诱导等离子体中 Ca 离子与 Ca 原子密度比分别为 5.54、6.64、9.38。在相同激光能量的实验条件下, 表皮激光诱导等离子体中的激发态金属粒子数相对芽中的激发态金属粒子数更多。这是导致表皮 LIBS 光谱中金属元素的光谱峰强度比非金属元素的

光谱峰强度整体更大的另一原因。

另外, 马铃薯芽、果肉和表皮激光诱导等离子体的温度依次降低, 但是马铃薯芽、果肉和表皮 LIBS 光谱中 CN 自由基谱线的峰强度依次增强。马铃薯芽光谱中的 N 原子谱线强度相比于果肉和表皮中的 N 原子谱线强度更强, 那么马铃薯芽光谱中 CN 自由基谱线的峰强度相比于果肉和表皮中 CN 自由基谱线的峰强度也应该要更强, 但是结果恰好相反。这是因为 CN 自由基形成于等离子体演化后期, 马铃薯芽的激光诱导等离子体温度最高, N 原子在等离子体演化过程中会逃逸到空气中, 使得马铃薯芽的激光诱导等离子体中 N 原子数目过少, 从而减少了马铃薯芽激光诱导等离子体中 CN 自由基的形成数量, 导致马铃薯芽 LIBS 光谱中 CN 自由基谱线的峰强度相对于果肉和表皮中 CN 自由基谱线的峰强度要更弱。

4 结 论

利用 LIBS 光谱技术对马铃薯表皮、果肉和芽含有的元素进行了分析。观察到了 K、Ca、Mg 和 Na 等人体所需常量元素的谱线, 还发现了 Fe、Ti、Al、Cu、Li、Mn、Ba、Sr 和 Si 等微量元素的谱线, 另外还观察到与有机生物密切相关的 C、N、O 和 H 等元素的谱线以及 CN 自由基的谱线。通过选择 Ca I 422.67 nm 光谱峰作为内参考线, 获得了不同元素光谱峰强度与该光谱峰强度的比值, 得到了不同元素在表皮、果肉和芽上的分布特点。果肉中 K 元素的含量远远高于表皮中 K 元素的含量。另外, 对于微量元素 Fe、Cu、Al、Mn、Si、Ti、Li、Sr 和 Ba 而言, 都是在表皮中的含量比在果肉中的高。由于表皮对来自土壤的元素具有筛选和过滤作用, 因此这些元素在表皮中含量更高。通过 O 和 N 光谱峰强度差异的分析, 获得了芽中龙葵素含量最高, 而果肉中龙葵素含量较低的结果。对于马铃薯表皮而言, 金属元素的光谱峰强度整体比非金属元素的光谱峰强度要强, 但是芽和果肉的结论恰好相反, 并且在芽光谱中更加明显。通过计算表皮、果肉和芽中激光诱导等离子体的电子数密度和温度, 从 LTE 条件和离子与原子密度比两个方面探讨了产生这种结果的原因。

参 考 文 献

- [1] Sancer O, Şahin U, Ateş M, et al. Evaluation of genotoxic and apoptotic effects of sprouted potato[J]. Potato Research, 2022, 65(4): 903-913.
- [2] Singh J, Kumar R, Awasthi S, et al. Laser induced breakdown spectroscopy: a rapid tool for the identification and quantification of minerals in cucurbit seeds[J]. Food Chemistry, 2017, 221: 1778-1783.
- [3] Brown C R. Breeding for phytonutrient enhancement of potato[J]. American Journal of Potato Research, 2008, 85(4): 298-307.
- [4] Abdel-Salam Z, Alexeree S M I, Harith M A. Utilizing

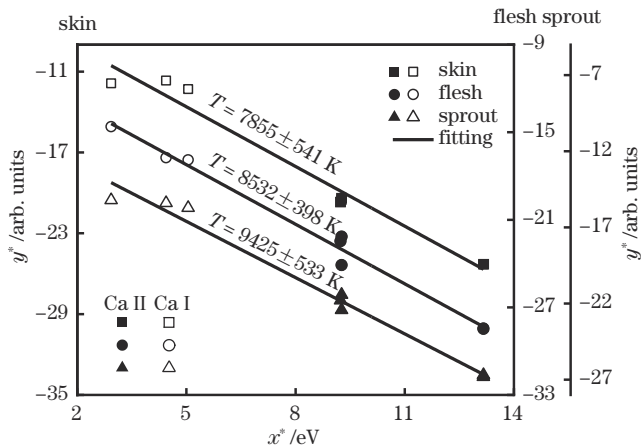


图 5 Ca 元素的 Saha-Boltzmann 图

Fig. 5 Saha-Boltzmann plots of Ca element

- biosynthesized nano-enhanced laser-induced breakdown spectroscopy for proteins estimation in canned tuna[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 149: 112-117.
- [5] Ni W L, Tian T, Zhang L, et al. Maternal periconceptional consumption of sprouted potato and risks of neural tube defects and orofacial clefts[J]. *Nutrition Journal*, 2018, 17(1): 112.
- [6] Shakya R, Navarre D A. Rapid screening of ascorbic acid, glycoalkaloids, and phenolics in potato using high-performance liquid chromatography[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2006, 54(15): 5253-5260.
- [7] Iqbal S Z, Ullah Z, Asi M R, et al. Heavy metals in selected vegetables from markets of Faisalabad, Pakistan [J]. *Journal of Food Protection*, 2018, 81(5): 806-809.
- [8] McGeehan S, Baszler T, Gaskill C, et al. Interlaboratory comparison of heavy metal testing in animal diagnostic specimens and feed using inductively coupled plasma-mass spectrometry[J]. *Journal of Veterinary Diagnostic Investigation*, 2020, 32(2): 291-300.
- [9] Yilmaz G, Tüzen M, Kandemir N, et al. Trace metal levels in some modern cultivars and Turkish landraces of potato[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2005, 17(1): 79-84.
- [10] Sotelo A, Serrano B. High-performance liquid chromatographic determination of the glycoalkaloids α -solanine and α -chaconine in 12 commercial varieties of Mexican potato[J]. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2000, 48(6): 2472-2475.
- [11] Distl M, Sibum M, Wink M. Combination of on-line solid-phase extraction with LC-MS for the determination of potentially hazardous glycoalkaloids in potato products [J]. *Potato Research*, 2009, 52(1): 39-56.
- [12] Guo Y M, Guo L B, Li J M, et al. Research progress in Asia on methods of processing laser-induced breakdown spectroscopy data[J]. *Frontiers of Physics*, 2016, 11(5): 114212.
- [13] 陈鹏, 齐超, 刘人玮, 等. 基于支持向量机回归的 LIBS 飞灰含碳量定量分析[J]. *光学学报*, 2022, 42(9): 0930003.
Chen P, Qi C, Liu R W, et al. Quantitative analysis of carbon content in fly ash using LIBS based on support vector machine regression[J]. *Acta Optica Sinica*, 2022, 42(9): 0930003.
- [14] 李永康, 卢景琦, 江冰. 基于激光诱导击穿光谱技术对防晒霜中镉元素检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2023, 60(1): 0130005.
Li Y K, Lu J Q, Jiang B. Detection of cadmium in sunscreen based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2023, 60(1): 0130005.
- [15] 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.
- [16] Juvé V, Portelli R, Boueri M, et al. Space-resolved analysis of trace elements in fresh vegetables using ultraviolet nanosecond laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(10): 1047-1053.
- [17] Beldjilali S, Borivent D, Mercadier L, et al. Evaluation of minor element concentrations in potatoes using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2010, 65(8): 727-733.
- [18] Lei W Q, Motto-Ros V, Boueri M, et al. Time-resolved characterization of laser-induced plasma from fresh potatoes[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(9): 891-898.
- [19] Chen T B, Huang L, Yao M Y, et al. Quantitative analysis of chromium in potatoes by laser-induced breakdown spectroscopy coupled with linear multivariate calibration[J]. *Appl Optics*, 2015, 54(25): 7807-7812.
- [20] Kramida A, Ralchenko Y, Reader J, et al. NIST Atomic Spectra Database (ver. 5.10)[EB/OL]. (2022-10-21)[2023-03-18]. <https://physics.nist.gov/asd>.
- [21] He F J, Markandu N D, Coltart R, et al. Effect of short-term supplementation of potassium chloride and potassium citrate on blood pressure in hypertensives[J]. *Hypertension*, 2005, 45(4): 571-574.
- [22] Tack F M G. Trace elements in potato[J]. *Potato Research*, 2014, 57(3): 311-325.
- [23] van Dokkum W, de Vos R H, Muys T, et al. Minerals and trace elements in total diets in the Netherlands[J]. *British Journal of Nutrition*, 1989, 61(1): 7-15.
- [24] Cabalín L M, Delgado T, Garcia-Gomez L, et al. Considerations on formation mechanisms of emitting species of organic and C-containing inorganic compounds in CO₂ atmosphere using laser-induced breakdown spectroscopy as a strategy for detection of molecular solids[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, 169: 105869.
- [25] el Sherbini A M, Hegazy H, el Sherbini T M. Measurement of electron density utilizing the H_ε-line from laser produced plasma in air[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2006, 61(5): 532-539.
- [26] Shah S K H, Iqbal J, Ahmad P, et al. Laser induced breakdown spectroscopy methods and applications: a comprehensive review[J]. *Radiation Physics and Chemistry*, 2020, 170: 108666.
- [27] Ciucci A, Corsi M, Palleschi V, et al. New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 1999, 53(8): 960-964.
- [28] Tognoni E, Cristoforetti G, Legnaioli S, et al. A numerical study of expected accuracy and precision in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(12): 1287-1302.