



·强激光物理与技术·

基于激光诱导击穿光谱的基体效应*

姚胤旭^{1,2}, 邱 荣^{1,2}, 万 情³, 杨 怡^{1,2}, 史晋芳¹, 王慧丽^{1,2}, 周 强^{1,2}

(1. 西南科技大学 极端条件物质特性联合实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学 数理学院, 四川 绵阳 621010; 3. 陆军勤务学院 教研保障中心, 重庆 401331)

摘 要: 为分析和改善激光诱导击穿光谱技术(LIBS)在定量分析土壤和大米中镉(Cd)元素含量时基体效应对分析结果的影响,以 Cd II 226.502 nm 谱线为分析对象,对比研究了基体种类、KCl 质量分数和激发方式等对 Cd II 226.502 nm 谱线强度和定量分析结果的影响规律。研究表明:基体主成分的化学形态和电离能是产生基体效应的主要因素,KCl 作为添加剂能明显改善大米中 Cd II 226.502 nm 的谱线强度,光电双脉冲激发能显著增强基体中 Cd II 226.502 nm 的谱线强度、稳定性并提高信噪比。与单激光脉冲激发方式相比,在光电双脉冲激发下, SiO₂、土壤和 大米 三 种 基 体 中 Cd II 226.502 nm 的 检 测 下 限 分 别 从 372、332 和 2874 mg·kg⁻¹ 降 低 到 42、72 和 37 mg·kg⁻¹。

关键词: 基体效应; 化学键; 电离能; 原子化; 等离子体参数

中图分类号: O433.4

文献标志码: A

doi: 10.11884/HPLPB202335.230126

Matrix effect based on laser-induced breakdown spectroscopy

Yao Yin Xu^{1,2}, Qiu Rong^{1,2}, Wan Qing³, Yang Yi^{1,2}, Shi Jinfang¹, Wang Huili^{1,2}, Zhou Qiang^{1,2}

(1. Joint Laboratory of Extreme Conditions Material Properties, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

2. School of Mathematics and Science, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China;

3. Teaching and Research Support Center, Army Service Academy, Chongqing 401331, China)

Abstract: To analyze and improve the matrix effect on the quantitative analysis of cadmium (Cd) concentration in soil and rice using laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), this article takes the Cd II 226.502 nm spectral line as the analysis object, and compares the effects of matrix type, KCl mass concentration, and excitation method on the intensity and quantitative analysis results of Cd II 226.502 nm spectral line. The results show that the chemical form of the main components of the matrix and the ionization energy are the main factors that produce the matrix effect. KCl as an additive can significantly improve the spectral line intensity of Cd II 226.502 nm in rice. The photoelectric double pulse excitation can significantly enhance the spectral line intensity and stability of Cd II 226.502 nm in the matrix, and improve the signal to noise ratio. Compared with the single laser pulse excitation method, the lower detection limit of Cd II 226.502 nm in silicon dioxide, soil, and rice matrices decreased from 372, 332 and 2874 mg·kg⁻¹ to 42, 72 and 37 mg·kg⁻¹, respectively, under photoelectric dual pulse excitation. This study has important reference value for the development of LIBS technology and its application and promotion in the field of soil and food pollution detection.

Key words: matrix effect, chemical bond, ionization energy, atomization, plasma parameter

激光诱导击穿光谱(LIBS)是利用高能脉冲激光烧蚀材料生成等离子体的原子发射光谱分析技术,与其他元素分析技术相比,LIBS具有可原位、实时、在线分析、无需对样品进行预处理或只需简单预处理等优势,尤其在复杂、极端和恶劣的环境下,LIBS技术更是展现出巨大潜力^[1]。目前,LIBS技术已成功应用于冶金^[2]、食品安全^[3]、环境监测^[4]、文物鉴定^[5]、深海和深空探测^[6-7]等领域。与其他光谱分析技术一样,LIBS技术的定量分析结果也受

* 收稿日期:2023-05-11; 修订日期:2023-06-02

基金项目:国家自然科学基金项目(11972313);国家自然科学基金委员会与中国工程物理研究院联合基金项目(U1530109);中国科学院光谱成像技术重点实验室基金项目(LSIT202001W)

联系方式:姚胤旭, 1904851468@qq.com。

通信作者:邱 荣, 43951700@qq.com。

到激发稳定性、基体效应以及标准样品制备等因素的制约,其中基体效应是影响分析结果的重要因素。光谱分析中的基体效应是指基体的物理或化学性质变化时,待测光谱信号也随之发生变化的现象。

在 LIBS 技术中,基体效应对分析结果的影响规律一直是研究热点。齐洪霞等^[8]使用 LIBS 技术研究了铝箔温度对铝特征谱线强度的影响规律,结果表明,随着温度升高,烧蚀坑直径、特征谱线强度和信噪比均呈增长趋势。龚亭亭等^[9]利用 LIBS 技术研究了铁屑颗粒度对 Fe I 330.635 nm 谱线强度的影响规律,结果表明,基体颗粒度是特征谱线强度差异的主要原因,颗粒度越小,谱线强度越大,光谱稳定性越好。李红莲等^[10]为降低土壤中基体效应对 LIBS 定量分析的影响,对比研究了土壤压片和金属(Cu、Al、Zn)基体辅助激发对 Cd I 288.08 nm 特征谱线定量分析的影响规律,结果表明,金属基体辅助激发能明显提高特征谱线的强度和检测灵敏度。Eppler 等^[11]研究了沙子和土壤混合物的基体元素化学形态和组分(沙子和土壤的比例)对 Pb 和 Ba 定量分析结果的影响规律,结果表明,基体化学形态和组分都会影响 Pb 和 Ba 元素的特征谱线信号。Krasniker 等^[12]建立了冲击波速度与等离子体能量模型,研究了沙土混合基体中沙土混合比例对 Pb 元素特征谱线强度的影响规律,认为耦合进入等离子体的激光能量可以用于研究 LIBS 检测中的基体效应分析。Tawfik 等^[13]研究了基体效应对土壤中重金属元素的特征谱线和等离子体特性的影响规律,从光谱和电子温度的角度对激光等离子体演化进行了研究,利用元素谱线的发射强度和斯塔克增宽测定了电子温度和密度,并对土壤基体中的 4 种痕量重金属元素 V、Pb、Mn 和 Co 进行了定量分析。

土壤污染是镉的主要污染形式,大米是人体摄入镉的主要途径^[14],检测土壤和大气中镉元素的含量具有重要意义。然而,由于土壤成分复杂,大米激发又相对困难,在用 LIBS 技术定量分析土壤和大气中的镉元素时,基体效应对定量分析结果的影响非常明显。为了减小基体效应的负面影响,提高 LIBS 检测土壤和大气中镉元素含量的灵敏度和稳定性,本文以 Si、SiO₂、土壤、活性炭和大气为基体,以 KCl 作为电解质添加剂,对比研究了基体种类、KCl 含量、激发方式等对 Cd II 226.502 nm 谱线强度、检测下限的影响规律。

1 实验设置

1.1 仪器装置

实验系统如图 1 所示,主要由激光器(Bigsby, Ultra CFR 400; 355 nm, 1 Hz, 8 ns)、高压电脉冲放大器(天津圣火科技 HVA-452P503)、数字脉冲发生器(Stanford, DG645)、光谱仪(LTB, Aryelle 200)、ICCD(Andor, i-star)、三轴高精度电控平移台(LTB, XYZ-Tisch)、光路系统(反射镜、凸透镜、离轴抛物面镜等)、计算机控制与显示端等构成。激光器、高压电脉冲放大器和中阶梯光谱仪通过数字脉冲发生器进行同步控制。激光经透镜 1(焦距 300 mm)聚焦到样品表面,产生的等离子体光谱信号经离轴抛物面镜(焦距 192 mm)和透镜 2(焦距 150 mm)组成的收集光路会聚进入光纤,然后传输至光谱仪完成分光与探测。在单激光脉冲激发方式下,激发源为紫外脉冲激光(355 nm、50 mJ),光谱采集积分门宽 100 μs;在光电双脉冲激发(OEDP-LIBS)方式下,紫外脉冲激光(355 nm、50 mJ)先激发,高压电脉冲(4 000 V)后激发,电脉冲相对光脉冲延迟 500 ns,电脉冲宽度为 50 μs,光谱采集积分门宽 100 μs。实验中,激发和光谱采集频率均为 1 Hz,光谱采集相对激光脉冲延时 1 μs,曝光时间 4 500 ms。

1.2 样品制备

将硝酸镉四水合物(CdN₂O₆·4H₂O)分别掺入到纯 Si 粉末、SiO₂ 粉末和标准土壤粉末(GBW07386, GSS-32)中,在行星球磨机中研磨、烘干并压片,其中镉元素的质量分数均为 0.2%,分别编号为 A、B 和 C。分别将标准大米粉末(GBW(E)100194)和活性炭粉末,与硬脂酸、KCl 和硝酸镉四水合物混合,在行星球磨机中研磨、烘干并压片,获得 KCl 质量分数分别为 0、3.0%、6.0%、9.0% 和 12.0% 的 10 组样品;其中以标准大米为基体的样品编号为 D1—D5,镉元素的质量分数均为 1%;以活性炭为基体的样品编号为 E₁—E₅,镉元素的质量分数均为 0.2%,如表 1 所示。分别将 SiO₂ 粉末、标准土壤粉末和标准大米粉末,与硬脂酸和硝酸镉四水合物混合,在行星球磨机中研磨、烘干并压片,获得含镉元素的质量分数梯度标准样品;其中以 SiO₂ 为基体的样品编号为 F₁—F₇,以标准土壤为基体的样品编号为 G₁—G₇,以标准大米为基体的样品编号为 H₁—H₉,如表 2 所示。

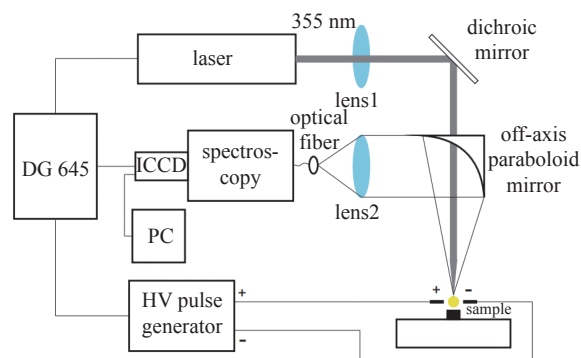


Fig. 1 Schematic diagram of LIBS experimental device

图 1 LIBS 实验装置示意图

表 1 D 和 E 组标准样品中镉元素和氯化钾的质量分数

Table 1 Mass fractions of cadmium and potassium chloride in standard samples of groups D and E

sample	mass fraction/%		sample	mass fraction/%	
	Cd	KCl		Cd	KCl
D ₁	1	0	E ₁	0.2	0
D ₂	1	3	E ₂	0.2	3
D ₃	1	6	E ₃	0.2	6
D ₄	1	9	E ₄	0.2	9
D ₅	1	12	E ₅	0.2	12

表 2 F、G 和 H 三组标准样品中镉元素的质量分数

Table 2 Mass fractions of cadmium in three groups (F, G, and H) of standard samples

sample	mass fraction/%	sample	mass fraction/%	sample	mass fraction/%
F ₁	0.004	G ₁	0.004	H ₁	0.004
F ₂	0.010	G ₂	0.010	H ₂	0.010
F ₃	0.020	G ₃	0.020	H ₃	0.020
F ₄	0.040	G ₄	0.040	H ₄	0.040
F ₅	0.100	G ₅	0.100	H ₅	0.100
F ₆	0.200	G ₆	0.200	H ₆	0.200
F ₇	0.400	G ₇	0.400	H ₇	0.400
-	-	-	-	H ₈	1.000
-	-	-	-	H ₉	2.000

2 实验结果

2.1 基体种类和激发方式对特征谱线强度的影响

图 2 为 A(基体为纯 Si)、B(基体为 SiO₂) 和 C(基体为标准土壤) 3 个样品, 在单激光脉冲(激发源为紫外脉冲激光(355 nm、50 mJ), 光谱采集积分门宽 100 μs) 及在光电双脉冲激发(OEDP-LIBS) 2 种激发方式下特征谱线 Cd II 226.502 nm 的强度特征。在单激光脉冲激发下, Cd II 226.502 nm 在土壤中的强度略高于其在 SiO₂ 基体中的强度, 而且谱线明显加宽, 其在纯 Si 基体中的强度是其在 SiO₂ 基体中的 7.6 倍。在光电双脉冲激发下, Si、SiO₂ 和标准土壤三种基体中 Cd II 226.502 nm 的强度分别是单激光脉冲激发下的 3.7、13.1 和 6.3 倍。

2.2 KCl 添加剂对谱线强度的影响

图 3(a) 和图 3(b) 分别为 D(基体为大米) 和 E(基体为活性炭) 2 组样品在单激光脉冲激发下特征谱线 Cd II 226.502 nm 的强度特征。在 D 组样品中, Cd II 226.502 nm 的强度随基体中 KCl 质量分数的增加而增加; 而在 E 组样品中, 该谱线强度随 KCl 质量分数的增加无明显变化。

为了进一步分析 D 和 E 两组基体中 KCl 质量分数对等离子体主要参数的影响规律, 采用 Boltzmann 平面图法^[15], 利用基体中杂质元素 Fe 的 Fe II 275.573 nm 和 Fe I 404.581 nm 两条谱线, 对单激光脉冲激发下的等离子体温度和电子密度进行分析。结果如图 4 所示, 在大米基体中, 等离子体温度和电子密度均随 KCl 质量分数的增加呈快速上升趋势; 而在活性炭基体中, 等离子体温度和电子密度随 KCl 质量分数的增加呈缓慢上升趋势。

2.3 激发方式对定量分析的影响

图 5 是 F(基体为 SiO₂)、G(基体为标准土壤) 和 H(基体为标准大米) 三组样品分别在单激光脉冲激发和光电

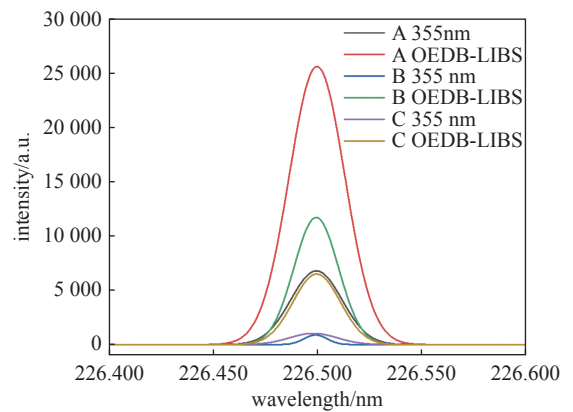


Fig. 2 Comparison of Cd II 226.502 spectral line intensities in different matrices under two excitation methods

图 2 三种基体在两种激发方式下 Cd II 226.502 谱线的强度特征

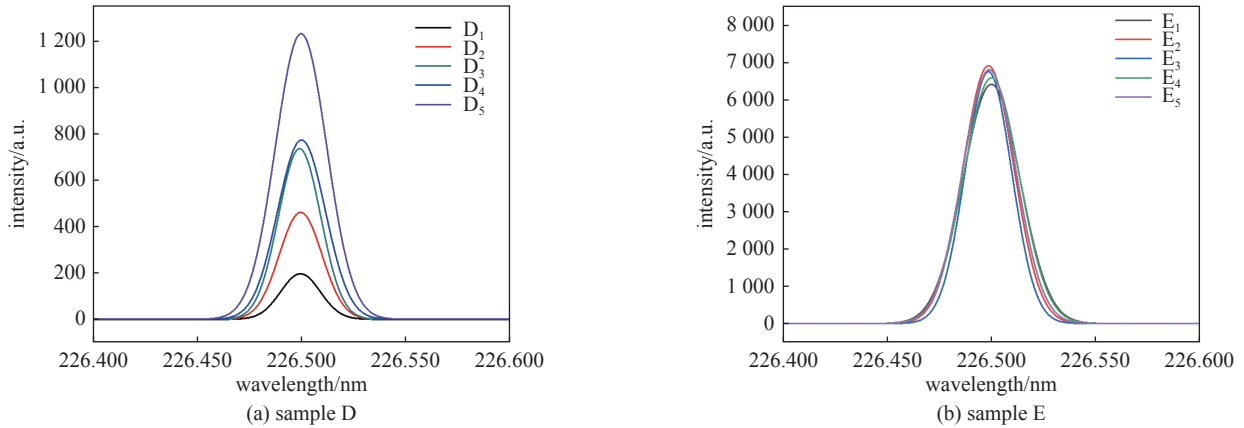


Fig. 3 Changes in the intensity of Cd II 226.502 spectral lines with KCl mass fraction
图 3 单激光脉冲激发下 Cd II 226.502 nm 谱线强度随 KCl 质量分数变化的特征

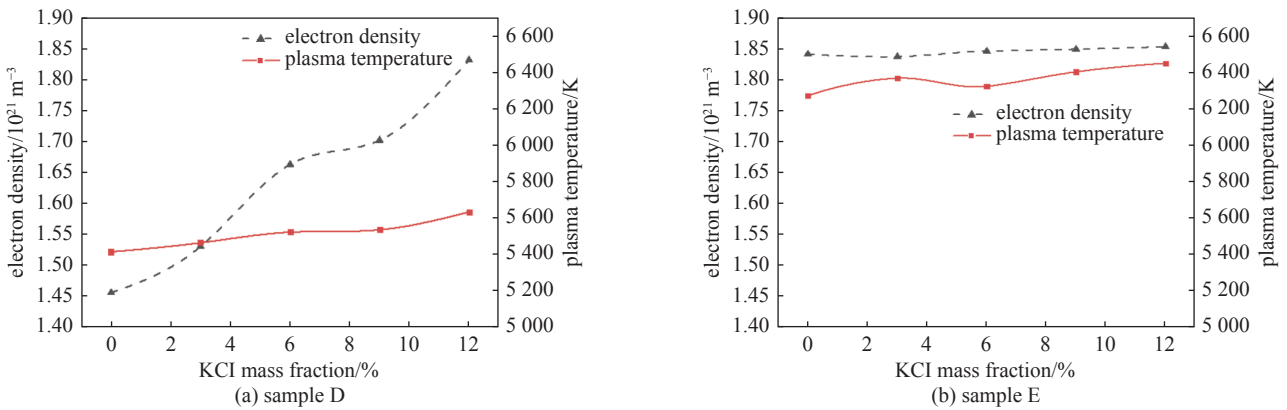


Fig. 4 Changes of electron temperature and electron density with KCl mass fraction in plasma
图 4 等离子体温度和电子密度随 KCl 质量分数变化的特征

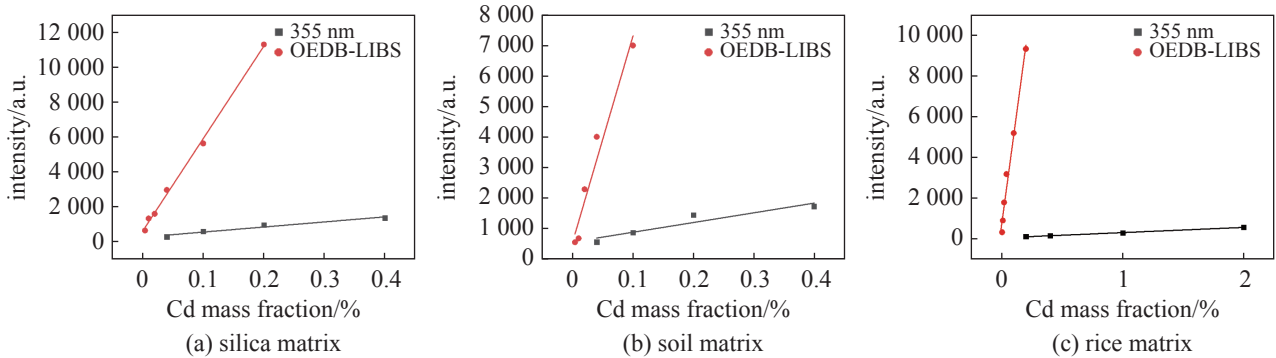


Fig. 5 Calibration curves of Cd II 226.502 nm line under two excitation methods
图 5 三种基体在两种激发方式下 Cd II 226.502 nm 的定标曲线

双脉冲激发方式下得到的镉元素定标曲线。根据国际应用化学会对检测限给出如下规定^[16]

$$C_L = 3\sigma_B/S \quad (1)$$

式中: C_L 是元素检测限, σ_B 为空白对象多次测量的偏差, S 为灵敏度。在光谱化学分析中 σ_B 为背景信号的标准偏差, S 为光谱强度对质量分数的变化率。

表 3 给出了三种基体在两种激发方式下的检测限(LOD)、拟合度(R^2)和相对标准偏差(RSD)。由表 3 可知, 相比于单激光脉冲激发, 光电双脉冲激发方式能显著提高三种基体中镉元素的检测限, 检测限分别提高了 8.8、4.6 和 77 倍, 检测结果的拟合优度值和相对标准偏差也有明显改善。

3 分析与讨论

Si 和 SiO₂ 的原子间分别以 Si-Si 键和 Si-O 键结合, 1 mol 的 Si 有 2 mol 的 Si-Si 键, Si-Si 键的键能为 1.82 eV,

表 3 三种基体在两种激发方式下的定量分析结果
 Table 3 Quantitative analysis results of three matrices under two excitation methods

	LOD / (mg·kg ⁻¹)		R ² / %		RSD / %	
	355 nm	OEDB-LIBS	355 nm	OEDB-LIBS	355 nm	OEDB-LIBS
Group F sample (silica matrix)	372	42	93.5	97.6	13.604	7.232
Group G sample (soil matrix)	332	72	84.0	94.5	14.283	7.691
Group H sample (rice matrix)	2874	37	95.3	95.1	13.544	6.968

Si 的密度为 2.33 g·cm⁻³, Si 的摩尔质量为 28 g/mol; 1 mol 的 SiO₂ 有 4 mol 的 Si-O 键, Si-O 键的键能为 4.77 eV, SiO₂ 的密度为 2.2 g·cm⁻³, SiO₂ 的摩尔质量为 60 g/mol; 则分解(原子化)相同体积的 Si 和 SiO₂ 需要消耗的能量比约为 30:69, 即分解 SiO₂ 消耗的能量更多; 此外, Si 原子的第一电离能为 786 kJ·mol⁻¹, 氧原子的第一电离能为 1314 kJ·mol⁻¹, 即电离 SiO₂ 需要消耗的能量也更多。整体来看, 假设相同能量的激光脉冲分解和电离相同体积的 Si 和 SiO₂ 时, Si 能获得更高的电离率。所以, 在满足局部热力学平衡(LTE)假设条件下^[17], Si 基体中的镉原子也具有更高的电离率, Cd II 226.502 nm 谱线强度也更强。土壤的成分非常复杂, 其中以 SiO₂ 为主, 另外还有易分解和电离的成分, 如氧化镁(MgO)、氧化铁(Fe₂O₃)、氧化钠(Na₂O)等, 所以土壤中 Cd II 226.502 nm 的谱线强度大于 SiO₂。

大米的主要成分是有有机大分子组成的淀粉, 分子结构复杂, 不易被分解, 原子化过程需要消耗巨大的能量, 且由于 C、H、O 等元素第一电离能较高, 使其产生的等离子体中电子密度较低, 对激光吸收率低。向大米中掺入 KCl, 一方面, KCl 的键能和钾原子的电离能都较低, 在激光作用初期便能快速提供大量种子电子, 从而增加基体对激光的吸收效率, 提高等离子体电离率和特征谱线增强; 另一方面, KCl 的掺入降低了大米的质量分数, 减少单位质量分解化学键过程所消耗的能量。而活性炭是单质, 激光对活性炭等离子体以电离和激发过程为主, 向其中添加 KCl 后, 分解 KCl 和电离钾原子和氯原子的过程并不能改善基体的激光吸收、分解和电离性质, 故活性炭基体中 Cd II 226.502 nm 的谱线强度不会随 KCl 的质量分数的变化而变化。通过对比单激光脉冲激发方式下, KCl 质量分数对大米和活性炭基体的等离子体温度和电子密度的影响规律, 也证实了上述分析的正确性。

对于 SiO₂、标准土壤和标准大米三种基体, 光电双脉冲激发都明显提高了镉元素的检测限, 提高了定量分析的稳定性和可靠性。对于检测能力的提高, 这主要是因为高压电脉冲注入的电场能, 一方面对激光等离子体进行了二次激发, 增加了电离率, 另一方面较长脉宽的电脉冲也延长了等离子体寿命, 增加了特征光谱的积分强度。单脉冲激发方式下, 由于激光脉冲结束后无其他能量供给, 原子化过程对等离子体温度影响较大, 因此土壤中 Cd II 226.502 nm 特征谱线的强度略高于 SiO₂ 基体中的强度; 而光电双脉冲激发方式下, 较长时间的高压电脉冲持续对等离子体注入能量, 使等离子体的电离率升高, 电子密度增大, 此时, 对比能量消耗过程, 等离子体对电子能量的吸收率差异将会对等离子体温度产生更大的影响。而 SiO₂ 较高的原子化焓使 SiO₂ 基体产生的蒸汽比土壤基体产生的蒸汽具有更多的分子, 因此在光电双脉冲激发方式下, SiO₂ 基体中 Cd II 226.502 nm 特征谱线的强度比土壤基体中的更强。高分子通常比低分子更容易受到电子碰撞的影响, 因为高分子的体积较大、密度较高、具有更多的振动模式和吸收位点, 从而更容易吸收电子能量, 因此光电双脉冲激发对大米基体中镉元素检测限有显著提高(77 倍), 此外, 可能是因为大米相对疏松的结构和易燃的特性, 使其在第一个脉冲作用下被高效烧蚀并形成均匀的蒸汽团, 蒸汽团在随后的电脉冲激发下被高效分解和电离。

等离子体中元素的质量分数和基体中元素的质量分数占比相同是 LIBS 技术的一个基本假设, 该基本假设以等离子体处于原子化充分的条件为前提。对于元素和化合物种类较多的基体, 其基体中各种物质的熔沸点不一致, 和基体中部分化合物对待测元素的吸附能力不同, 导致存在激光选择激发效应^[18], 使等离子体中待测元素的质量分数与基体中待测元素的质量分数不一致, 因此单脉冲激发方式下, 拟合度较低; 而光电双脉冲激发方式使硝酸镉四水合物(CdN₂O₆·4H₂O)原子化更充分, 即等离子体中的待测元素和基体中待测元素的浓度更趋于一致, 使拟合度上升, 从而提高了定量分析的稳定性和可靠性。

4 结 论

本文以 Si、SiO₂、标准土壤、标准大米和活性炭为基体, 以镉元素为研究对象, 研究了基体种类、掺入电解质 KCl 的质量分数和激发方式对 Cd II 226.502 nm 谱线强度和定量分析结果的影响规律。研究结果表明: (1) 基体主成分的化学形态、键能和电离能是形成基体效应的主要因素, 他们是决定基体对激光的吸收效率、等离子体温

度、电子密度及电离率的重要指标,直接影响待测元素的特征光谱强度;(2)向难分解的大米基体中加入 KCl 添加剂能有效改善基体对激光的吸收效率,提高等离子体温度和电子密度,从而提高特征光谱强度;(3)利用光电双脉冲激发方式能明显改善大米中镉元素的检测限并提高定量分析的检测稳定性和可靠性。研究结果有助于进一步掌握和理解基体效应,为土壤和有机物基体的重金属元素检测提供了一种有效方法,对提高 LIBS 技术在土壤污染和粮食安全检测领域的应用能力具有重要的参考价值。

参考文献:

- [1] 张旭, 姚明印, 刘木华. 脐橙果皮镉铅含量激光诱导无损检测试验[J]. 农业工程学报, 2013, 29(2):260-265. (Zhang Xu, Yao Mingyin, Liu Muhua. Nondestructive determination for concentration of Pb and Cd in navel orange peel by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering, 2013, 29(2): 260-265)
- [2] 张大成, 冯中琦, 魏宽, 等. 远程激光诱导击穿光谱技术与应用(特邀)[J]. 光子学报, 2021, 50: 1030001. (Zhang Dacheng, Feng Zhongqi, Wei Kuan, et al. Remote laser-induced breakdown spectroscopy and its application (Invited)[J]. Acta Photonica Sinica, 2021, 50: 1030001)
- [3] 陈亮, 游利兵, 罗贤锋, 等. 应用 LIBS 技术检测食盐中的镉[J]. 激光技术, 2019, 43(1): 6-10. (Chen Liang, You Libing, Luo Xianfeng, et al. Detection of Cd in table salt by LIBS technology[J]. Laser Technology, 2019, 43(1): 6-10)
- [4] 姜杰, 李关, 李润华, 等. 水中镉含量的激光诱导击穿光谱高灵敏快速检测[J]. 强激光与粒子束, 2011, 23(9): 2528-2532. (Jiang Jie, Li Guan, Li Runhua, et al. High-sensitive and rapid determination of cadmium concentration in water with laser-induced breakdown spectroscopy[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2011, 23(9): 2528-2532)
- [5] 李安, 邵秋峰, 刘瑞斌. 新型便携式激光诱导击穿光谱系统综述[J]. 中国光学, 2017, 10(4): 426-437. (Li An, Shao Qiufeng, Liu Ruibin. Review of new type portable laser-induced breakdown spectroscopy system[J]. Chinese Optics, 2017, 10(4): 426-437)
- [6] Takahashi T, Yoshino Y, Takaya Y, et al. Development of in-situ LIBS and Raman spectroscopic analysers for exploration of deep-sea hydrothermal vent fields. SCIX 2018(26/10/18).
- [7] 舒嵘, 徐卫明, 付中梁, 等. 深空探测中的激光诱导击穿光谱检测仪[J]. 深空探测学报, 2018, 5(5): 450-457. (Shu Rong, Xu Weiming, Fu Zhongliang, et al. Laser induced breakdown spectroscopy detector in deep space exploration[J]. Journal of Deep Space Exploration, 2018, 5(5): 450-457)
- [8] 齐洪霞, 赵亮, 金川琳, 等. 样品温度对纳秒激光诱导铝等离子体光谱强度的影响[J]. 中国激光, 2019, 46: 0211002. (Qi Hongxia, Zhao Liang, Jin Chuanlin, et al. Influence of sample temperature on spectral intensity of nanosecond laser-induced aluminum plasma[J]. Chinese Journal of Lasers, 2019, 46: 0211002)
- [9] 龚婷婷, 田野, 陈倩, 等. 不同颗粒度铁屑 LIBS 光谱的基体效应及定量分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2020, 40(4): 1207-1213. (Gong Tingting, Tian Ye, Chen Qian, et al. Matrix effect and quantitative analysis of iron filings with different particle size based on LIBS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2020, 40(4): 1207-1213)
- [10] 李红莲, 谢红杰, 吕贺帅, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的金属基体辅助测量研究[J]. 光电子·激光, 2021, 32(2): 166-172. (Li Honglian, Xie Hongjie, Lv Heshuai, et al. Research on metal matrix-assisted measurement based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Optoelectronics·Laser, 2021, 32(2): 166-172)
- [11] Eppler A S, Cremers D A, Hickmott D D, et al. Matrix effects in the detection of Pb and Ba in soils using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 1996, 50(9): 1175-1181.
- [12] Krasniker R, Bulatov V, Schechter I. Study of matrix effects in laser plasma spectroscopy by shock wave propagation[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 609-618.
- [13] Tawfik W, Askar A. Study of the matrix effect on the plasma characterization of heavy elements in soil sediments using LIBS with a portable Echelle spectrometer[J]. Progress in Physics, 2007, 1: 46-52.
- [14] 安艳, 朱霞萍, 孟兴锐, 等. 巯基膨润土钝化修复镉污染水稻土的研究[J]. 土壤通报, 2021, 52(4): 934-939. (An Yan, Zhu Xiaping, Meng Xingrui, et al. Passivation remediation of Cd contaminated paddy soils by mercapto bentonite[J]. Chinese Journal of Soil Science, 2021, 52(4): 934-939)
- [15] 赵小侠, 贺俊芳, 王红英, 等. 纳秒激光诱导紫铜黄铜等离子体特征参数的对比研究[J]. 强激光与粒子束, 2014, 26: 022011. (Zhao Xiaoxia, He Junfang, Wang Hongying, et al. Comparison of copper and brass plasma parameters produced by nanosecond laser-ablation[J]. High Power Laser and Particle Beams, 2014, 26: 022011)
- [16] 张志威, 邱荣, 姚胤旭, 等. 铀元素的激光诱导击穿光谱测量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2023, 43(1): 57-61. (Zhang Zhiwei, Qiu Rong, Yao Yinxiu, et al. Measurement and analysis of uranium using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2023, 43(1): 57-61)
- [17] Marenkov E D, Tsygvintsev I P, Gasparyan Y M, et al. Assessment of laser induced breakdown spectroscopy accuracy for determination of hydrogen accumulation in tungsten[J]. Nuclear Materials and Energy, 2021, 28: 101029.
- [18] 崔祖文. 铀的激光诱导击穿光谱测量[D]. 兰州: 兰州大学, 2021. (Cui Zuwen. Laser induced breakdown spectrometric measurement of uranium[D]. Lanzhou: Lanzhou University, 2021)