

土壤钾元素的激光诱导击穿光谱定量检测分析

孟德硕 赵南京 刘文清 马明俊 王寅 余洋 方丽 胡丽 张大海
杨瑞芳 王久悦 刘建国

(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)

摘要 实现土壤中钾元素含量的快速、现场测量对农田施肥与农业生产管理具有重要意义。利用波长为 1064 nm 的 Nd:YAG 脉冲激光器作为激发光源,以宽光谱范围、高分辨率的中阶梯光栅光谱仪和高灵敏度的增强型电荷耦合器件 (ICCD) 作为光谱分光 and 检测器件,研究土壤中钾元素的激光诱导击穿光谱特性。实验中以钾元素的 769.90 nm 谱线作为分析线,确定探测最佳延时为 1 μ s,最佳检测门宽为 5.2 μ s,钾元素质量分数的检测限为 0.006858%,得到土壤样品定标曲线,且预测值与真实值相对误差小于 5%。通过对 12 种不同基体类型的标准土样进行检测分析,结果表明,在实际的定量检测中需针对不同基体类型土壤样品进行分别标定。该研究结果为土壤钾元素的快速、现场定量检测提供了参考。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 土壤; 钾

中图分类号 O657.3 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.0515003

Quantitative Measurement and Analysis of Potassium in Soil Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Meng Deshuo Zhao Nanjing Liu Wenqing Ma Mingjun Wang Yin Yu Yang
Fang Li Hu Li Zhang Dahai Yang Ruifang Wang Jiuyue Liu Jianguo

(Key Laboratory of Environment Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics,
Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract It has great significance to achieve the fast, *in-situ* measurement of potassium content in soil to the fertilization in farmland and agricultural production management. The spectroscopy emission characteristics of potassium in soil are studied based on laser-induced breakdown spectroscopy technique with a 1064 nm wavelength Nd:YAG laser as the excitation source, the echelle spectroscopy with high resolution and wide spectral range as the spectral separation device and the intensified charge coupled device (ICCD) as the spectral detection device. With the spectral line of 769.90 nm as the analytical line, the best detection delay time is 1 μ s, gate time is 5.2 μ s, and the limit of detection is 0.006858%. The calibration curve of soil samples is obtained. While the relative error between the predicted value and true value is within 5%. 12 different types of soil with different matrix effects are measured. The result shows that, for the actual quantitative measurement of soil samples with different matrix types, they need to be calibrated respectively. The research result provides a reference for the fast, *in-situ* quantitative measurement of potassium in soil.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; soil; potassium

OCIS codes 300.6365; 140.3440; 350.5400; 300.2140; 300.6210

收稿日期: 2013-10-25; 收到修改稿日期: 2013-12-23

基金项目: 国家自然科学基金(61378041)、国家 863 计划(2013AA065502)、安徽省杰出青年科学基金(1108085J19)、中国科学院安徽光学精密机械研究所所长基金(Y03AG31144)、中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(yg2012071)、黄淮海绿色现代农业集群示范预研项目

作者简介: 孟德硕(1990—),男,博士研究生,主要从事土壤重金属、氮磷钾测量技术等方面的研究。

E-mail: dsmeng@aiofm.ac.cn

导师简介: 赵南京(1976—),男,研究员,博士生导师,主要从事环境污染光学与光谱学监测新技术与方法等方面的研究。

E-mail: njzhao@aiofm.ac.cn(通信联系人)

1 引言

钾元素是土壤中重要的营养元素之一,在植物生长过程中发挥着重要作用。钾对植物的营养功能包括促进植物体内多种酶的活化,促进光合作用、糖代谢、蛋白质的合成等,并且增强植物抗旱、抗寒、抗病虫害等能力。植物缺钾会导致叶子发黄、坏死、脱落等^[1-2]。而植物吸收过量的钾元素,则会抑制植物对钙、镁的吸收,对植物的生长产生不利影响。因此对农田土壤进行钾元素的含量检测有着重要的意义,了解土壤中钾元素的含量信息,为合理施加钾肥提供参考^[3]。实现农田土壤中钾元素的快速、现场检测对农业生产具有重要意义,并且为农田普查提供便利。

目前测量土壤中钾元素的方法主要有火焰原子吸收光谱法、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)^[4]等,但这些方法都需要复杂的样品前处理,耗时久,并且一般是实验室测量,无法实现快速、现场检测。

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)是20世纪60年代兴起的一种元素分析技术,它利用高功率激光与样品相互作用,在样品表面产生瞬态等离子体,对等离子体发出的光进行收集。离子光谱与原子光谱的波长与特定的元素一一对应,并且具有一定的量化关系,由此可以得到等离子体中的元素种类、浓度等信息,进而获得样品的元素组成及其浓度^[5]。

利用LIBS测量十分简便,无需繁琐的样品处理,并且可以同时测量多种元素而不用对每种元素分别进行处理,所需要的时间也很少,使用LIBS可以实现快速、现场检测,并且便于研制便携式设备^[6]。在LIBS检测土壤中、水中重金属等方面,国内外已经开

展了很多的工作,并取得了较多的成果^[7-10],而将LIBS应用到土壤中钾的检测上,开展的工作较少^[11]。陈凯等^[12-13]以钾元素的404.40 nm特征峰作为分析谱线,研究了复混肥中钾含量的LIBS检测方法,证实LIBS可以应用到复混肥中钾的检测上,得到的质量分数检测限为0.5%。但土壤中钾含量远低于复混肥,并且土壤组分更加复杂。

本文利用波长为1064 nm的脉冲激光作为光源,以高分辨率、宽光谱范围的中阶梯光栅光谱仪和增强型电荷耦合器件(ICCD)作为谱线分离和探测器件,对土壤中的钾元素进行了LIBS的测量和分析实验。

2 实验

2.1 实验系统

实验装置如图1所示,用Nd:YAG激光器(波长1064 nm,能量310 mJ,脉宽8 ns,频率1 Hz)作为激发光源,激光束经焦距为100 mm的聚焦透镜聚焦后作用在样品表面,在样品表面产生等离子体,等离子体发出的光经透镜聚焦后耦合进光纤,光纤将光信号传输至光谱仪分光并进行探测。其中光谱仪为英国Andor公司的Mechelle 5000型光谱仪,波长范围为250~900 nm,分辨率 $\lambda/\Delta\lambda=5000$,探测器为Andor公司的iStar ICCD,像素为1024 pixel×1024 pixel,延时器为DG535(美国斯坦福SRS延迟/脉冲信号发生器),用于控制实验的延时和门宽。样品放置在旋转的二维工作平台上,进行无重复采样打点,以保证样品测量的均匀和稳定。

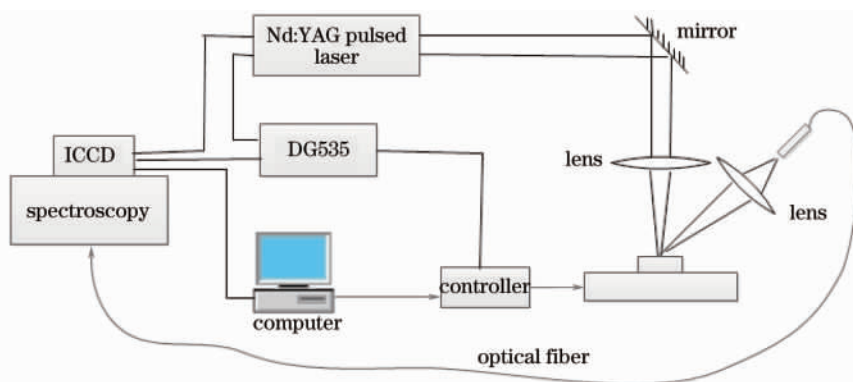


图1 实验装置原理图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

2.2 样品制备

实验中所用土壤为国家土壤成分分析标准物质,编号为GBW7407,土壤中各元素含量已知,其中 K_2O 质量分数为0.2%,经计算得该土壤中钾元

素的质量分数为0.166%。使用电子天平称取相同质量的10份标准土壤,每份3.2 g。向土壤中添加不同体积的同浓度硝酸钾溶液,得到10份具有不同钾元素质量分数的土壤样品。

将样品烘干、研磨之后，在 10 MPa 的压强下，压制成直径为 30 mm 的圆片，将所得土壤样品圆片按照钾元素质量分数编号，见表 1。

表 1 各编号土样中钾元素浓度

Table 1 Mass fraction of potassium in each numbered soil sample

No.	Mass fraction of K / %	Mass fraction of Si / %	Mass fraction of Na / %
0	0.1660	15.266	0.0594
1	0.3661	15.205	0.0591
2	0.5602	15.144	0.0589
3	0.7540	15.098	0.0587
4	0.9465	15.037	0.0585
5	1.1367	14.976	0.0583
6	1.5114	14.774	0.0579
7	1.8788	14.760	0.0575
8	2.2390	14.652	0.0571
9	0.6570	15.175	0.0588
10	2.0600	14.705	0.0573

0 号土样为标准土样。0~8 号土样用来对该标准土样定标，而 9 号和 10 号土样则是用来检测定标曲线的准确性。

3 结果分析

3.1 光谱测量

钾的谱线较多，由美国国家标准与技术研究院 (NIST) 谱库可知，强度较大的有 404.41、404.72、693.88、766.49、769.90 nm 等谱线，但是在该土壤样品中除 404.41、766.49、769.90 nm 外的谱线都很难被观测到，404.41 nm 谱线和铁的 404.58 nm 谱线交叠在一起，不易分离。766.49、769.90 nm 谱线强度较大，且周围没有其他元素谱线干扰，适合用来定量分析。

钾在 755~790 nm 的等离子体发射光谱如图 2 所示，选择 769.90 nm 谱线作为钾的分析谱线，在 769.90 nm 谱线的右侧，只有氧的两条重合在一起的谱线，且相隔很远，对钾的谱线没有影响。

在激光诱导等离子体产生以及湮灭过程的初始阶段，连续背景辐射很强，钾的特征谱线被覆盖住，随着时间的推移，连续背景辐射迅速减弱，而钾的特征谱线衰减速度要慢很多，调整合适的延时和门宽，就可以得到信背比 (SBR) 较好、光谱强度较大的特征谱线。实验中首先固定门宽为 0.1 μs，调整延时，得到钾的延时衰减曲线如图 3 所示，在 0.3 μs 之前，钾的谱线完全被连续背景覆盖住，然后谱线强度

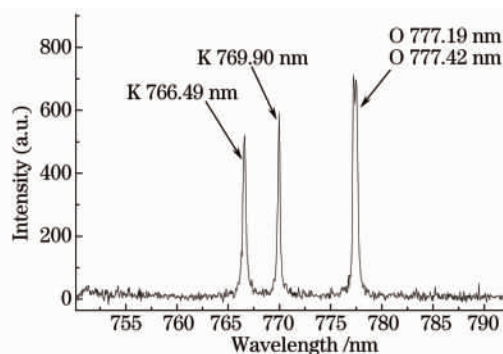


图 2 钾在 755~790 nm 波长范围内的等离子体发射光谱
Fig. 2 Plasma emission spectrum of potassium within the range of 755~790 nm

随延时增加迅速增强，在延时为 1 μs 时，强度达到最大值，之后强度衰减缓慢，所以，将延时确定为 1 μs。为确定最佳门宽时间，首先取门宽 0.4 μs，以 0.2 μs 的步长增加门宽，计算不同门宽情况下钾谱线的 SBR，如图 4 所示，在等离子体产生的初始阶段，谱线强度和 SBR 都随着门宽的增加而迅速增加，到 5.2 μs 时，SBR 达到最大，此时，谱线强度随门宽的增加依然在缓慢增加，但是 SBR 随之减小，综合考虑，确定最佳门宽为 5.2 μs，此时钾的特征谱线强度较大，且 SBR 最佳。

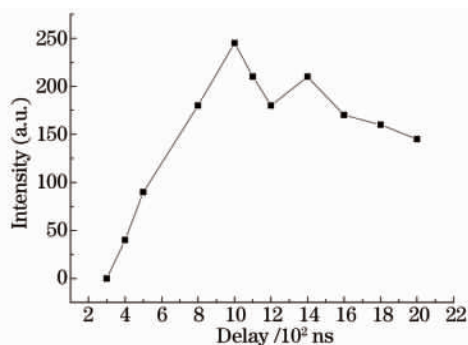


图 3 钾 769.90 nm 谱线的衰减特性

Fig. 3 Decay characteristic for K 769.90 nm spectral line

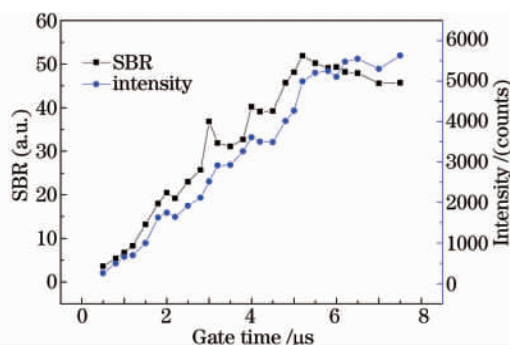


图 4 钾 769.90 nm 谱线的 SBR 和强度随门宽的变化
Fig. 4 SBR and intensity of K 769.90 nm spectral line versus gate time

3.2 定量分析

激光脉冲能量的不稳定性、样品的不均匀性等都会影响测量的稳定性,为了提高测量的稳定性,采用钠元素作为内标元素,钠元素的 589.59 nm 谱线强度较大,且周围没有其他元素谱线干扰。实验使用的是标准土壤,土壤中钠含量已知。有学者利用土壤中的硅元素作为内标元素^[14],但是在对该标准土壤进行检测时,在 746.85、768.03 nm 处均未发现硅的清晰谱线,虽然 742.35 nm 谱线清晰,但是强度较小,稳定性较差,不适合作为内标元素。对钾 769.90 nm 谱线进行洛伦兹拟合,将所得峰值强度作为钾这条谱线的强度值。将钾的 769.90 nm 谱线强度 I_K 比上钠的 589.59 nm 谱线强度 I_{Na} ,所得结果作为内标强度^[15]。

以 2 号样品为例,对 10 次测量所得结果进行分析,2 号样品的峰值强度均值为 412.5,相对标准偏差(RSD)为 9.11%,进行内标之后,内标强度均值为 0.403,RSD 减小为 4.36%。可见,通过内标法,可以显著提高测量数据的稳定性。

图 5 为钾的分析线 769.90 nm 的谱线强度与钾元素质量分数的变化关系,由于自吸收效应的存在,

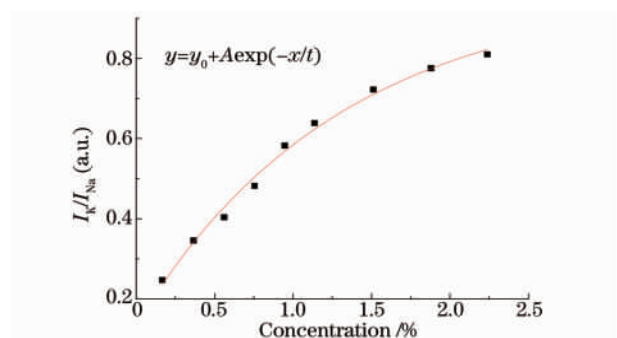


图 5 钾 LIBS 谱线强度随其浓度变化的关系
Fig. 5 Relationship between LIBS intensity of potassium and concentration

当钾元素质量分数较大时,谱线强度随质量分数的增加而缓慢增加,趋于饱和。对数据进行曲线拟合,发现指数衰减函数能较好地反映出数据的变化趋势,用 ExpDecl 函数对其进行拟合,拟合相关系数为 0.9917。该曲线表明,钾的特征谱线强度会随着其质量分数的升高而逐渐增加,但趋势逐渐变缓,趋近于一个定值。

当钾元素质量分数较低时,钾分析线强度与样品中钾元素的质量分数近似成线性关系,如图 6 所示,拟合的线性相关系数为 0.9936。

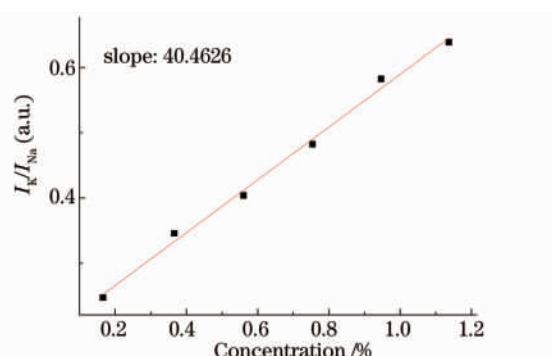


图 6 钾元素浓度较低时其谱线强度随浓度变化关系
Fig. 6 Relationship between LIBS intensity of potassium and concentration when concentration is low

根据常用的检测限的定义,K 的检测限如下^[15-16]:

$$C_L = \frac{KS_b}{M}, \quad (1)$$

式中 K 取 3, S_b 为特征谱线附近背景的标准偏差, M 为定标曲线的斜率。由图 6 的拟合分析数据可得到 $M = 40.4626$, $S_b = 9.25 \times 10^{-4}$,由(1)式求得钾的检测限 C_L 为 0.006858%。一般土壤中钾的质量分数在 0.5%~3%之间,得到的检测限较大,已经能够满足对该土壤中钾的检测。

将两条拟合曲线所得拟合数值进行比较,得到表 2,IS 表示内标。

表 2 两种拟合结果对比

Table 2 Comparison of two kinds of fitting results

No.	Mass fraction of K / %	Intensity with IS	Linear fitting result	Relative error	Curve fitting result	Relative error
0	0.1661	0.2471	0.2421	-2.03%	0.258	4.40%
1	0.3661	0.3457	0.3583	3.65%	0.3502	1.31%
2	0.5602	0.4038	0.3957	-1.97%	0.3788	-6.17%
3	0.7540	0.4822	0.4743	-1.63%	0.4606	-4.48%
4	0.9465	0.5823	0.5967	2.47%	0.5965	2.44%
5	1.1367	0.6387	0.6325	-0.98%	0.6543	2.45%
6	1.5114	0.7223	0.7965	10.27%	0.7344	1.67%
7	1.8788	0.7759	0.9451	21.81%	0.7773	0.18%
8	2.2390	0.81	1.0909	34.68%	0.7979	-1.50%

从表 2 中可知,当土壤中钾元素质量分数较低时,直线拟合结果更靠近真实值,但随着钾质量分数的升高,直线拟合结果会迅速偏离真实值,而此时,曲线拟合结果与真实值之间依然较好的吻合。曲线拟合结果在整个数据范围内,都与真实值保持着较好的吻合。对该类型土壤中的钾进行 LIBS 检测时,可根据图 5 中的定标曲线,利用光谱强度反演土壤中钾的质量分数,如果结果较小(小于 1.1367%),

可以再根据图 6 中的定标曲线反演浓度,以获得较为准确的结果。

为了验证图 5、6 中定标曲线的准确性,对 9 号和 10 号土样在同样条件下进行了检测,根据得到的钾的光谱数据对其质量分数进行反演,并将得到的预测质量分数值与真实质量分数值进行比较,结果见表 3。

表 3 LIBS 预测值与真实值的比较

Table 3 Comparison of actual values and predicted values obtained by LIBS

No.	Mass fraction of K / %	Intensity with IS	Linear fitting result	Relative error	Curve fitting result	Relative error
9	0.6570	0.4561	6701	1.99%	6278	-4.44%
10	2.0600	0.7963	15109	-26.66%	20312	-1.40%

从表 3 中可知,利用曲线拟合反演得到的结果与真实值之间有着较好的吻合,相对误差小于 5%,表明为该土壤建立的钾的定标曲线是有效的,同时,在钾质量分数较低时,利用直线拟合得到的反演结果与真实值更加的接近。

国地质科学院地球物理地球化学勘查研究所认定),每种称取 3.2 g,直接用压片机在 10 MPa 的压强下将其压成直径 30 mm 的圆片,然后利用 LIBS 对每种土样中的钾进行检测,各土样对应的钾元素质量分数与分析谱线的强度见表 4,并绘制成散点图,见图 7。

3.3 对不同土壤中钾的光谱测量

取 12 种标准土样(由国家技术监督局批准,中

表 4 不同类型标准土样钾质量分数与其光谱强度

Table 4 Potassium mass fraction and spectral intensity of different types of standard soil

Sample	Mass fraction of K / %	Spectral intensity	Sample	Mass fraction of K / %	Spectral intensity
GBW7402	2.11	3046.4	GBW7410	2.15	2308.43
GBW7404	0.85	1973.14	GBW7418	2.12	2937.31
GBW7405	1.25	3118.81	GBW7420	1.79	3890.48
GBW7406	1.41	2053.29	GBW7422	1.81	2995.22
GBW7407	0.17	682.27	GBW7424	2.2	3262.22
GBW7409	2.8	1500.79	GBW7425	2.24	2986.65

图 7 中各光谱数据点是离散的,并没有明显的规律。其中,土样 GBW7409 钾的质量分数高达 2.8%,但是钾的谱线强度却比其他大部分土样都弱,土样 GBW7420 中钾的质量分数与 GBW7422 相近,但谱线的强度远大于它。由于这些土样采集于全国不同的地区,不同土样中的每种元素含量差别都很大,并且土壤的质地、结构等不尽相同,造成不同土壤的基体效应也都不同,每种土壤中钾的含量与其谱线强度之间的关系并不一致。由于基体效应的存在,每一种土壤都有自己的定标曲线,可以建立不同土壤的 LIBS 谱线及定标曲线库,根据土壤类型来调用合适的定标曲线,在检测一种类型土壤中钾时,应首先根据该土壤的 LIBS 光谱特征确定该土壤类型,然后选择合适的定标曲线对土壤中钾元素质量分数进行反演。

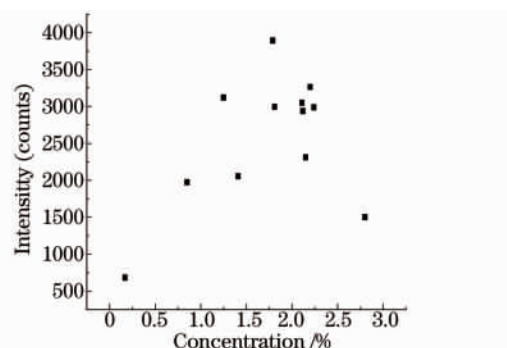


图 7 不同土样钾元素质量分数与其对应的光谱强度
Fig. 7 Spectral intensity of potassium corresponding to its mass fraction in different types of soil

4 结 论

研究了土壤中钾元素的激光诱导击穿光谱测量

方法,利用 LIBS 技术对标准土样 GBW7407 中的钾进行了检测,选择钾的 769.90 nm 作为分析谱线,确定了检测土壤中钾时的最佳延时为 1 μ s,最佳门宽为 5.2 μ s,选择土壤中的 Na 作为内标元素,使用内标法有效提高了测量数据的稳定性。利用土壤中钾的质量分数和其归一化光谱强度建立了钾的定标曲线,定标曲线的拟合相关系数为 0.9917,在整个数据范围内,拟合结果都和实际测量值较好的吻合。当土壤中钾元素质量分数较低时,钾的谱线强度与其质量分数近似成线性关系,由此计算得到钾的检测限为 0.006858%,由于土壤中钾元素的质量分数一般在 0.5%~3% 之间,远大于 0.006858%,已经可以满足对土壤中的钾的定量检测。对建立的定标曲线进行了验证,由光谱强度反演得到的质量分数与真实质量分数之间的相对误差小于 5%,这表明激光诱导击穿光谱技术可以应用到土壤中钾的检测上。又对多种标准土样进行了 LIBS 检测,由于土壤基体效应显著,不同土壤中钾质量分数与其光谱强度之间的关系并不一致,在使用 LIBS 对土壤中钾进行检测时,应对该土壤进行标定或者建立土壤 LIBS 谱线库,根据土壤类型调用合适的定标曲线。

参 考 文 献

- Li Qiao, Sun Junwei, Li Haixia. Effect of potassium limitation on chlorophyll fluorescence parameters in rice leaves[J]. Journal of China Jiliang University, 2006, 17(1): 79-83.
李 峤, 孙骏威, 李海霞. 缺钾对水稻叶片叶绿素荧光参数的影响[J]. 中国计量学院学报, 2006, 17(1): 79-83.
- Sun Junwei, Weng Xiaoyan, Li Qiao, *et al.*. Effect of potassium-deficiency on photosynthesis and energy dissipation in different rice cultivars[J]. Plant Nutrition and Fertilizer Science, 2007, 13(4): 577-584.
孙骏威, 翁晓燕, 李 峤, 等. 缺钾对水稻不同品种光合和能量耗散的影响[J]. 植物营养与肥料学报, 2007, 13(4): 577-584.
- Liao Yulin, Zheng Shengxian, Huang Jianyu, *et al.*. Effect of application of K fertilizer on potassium efficiency and soil K status in deficit K of paddy soil [J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2008, 24(2): 255-260.
廖育林, 郑圣先, 黄建余, 等. 施钾对缺钾稻田土壤钾肥效应及土壤钾素状况的影响[J]. 中国农学通报, 2008, 24(2): 255-260.
- Zhao Qingling, Li Qingcai, Pu Jun, *et al.*. Simultaneous determination of 31 elements in soil samples by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2010, 29(4): 455-457.
赵庆令, 李清彩, 蒲 军, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法同时测定土壤样品中砷硼钨碘铋硫钨钽钼钨钨钨等 31 种元素[J]. 岩矿测试, 2010, 29(4): 455-457.
- David A Cremers, Leon J Radziemski. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy[M]. Hoboken: John Wiley & Sons Inc, 2006.
- Russell S Harmon, Frank C De Lucia, Andrzej W Miziolek, *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)—an emerging field-portable sensor technology for real-time, *in-situ* geochemical and environmental analysis [J]. Geochemistry: Exploration, Environment, Analysis, 2005, 5(1): 21-28.
- S L Lui, Y Godwal, M T Tashchuk, *et al.*. Detection of lead in water using laser-induced breakdown spectroscopy and laser-induced fluorescence[J]. Analytical Chemistry, 2008, 80(6): 1995-2000.
- Xu Hongguang, Guan Shicheng, Fu Yuanxia, *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of the trace metal element Pb in soil[J]. Chinese J Lasers, 2007, 34(4): 577-581.
许洪光, 管士诚, 傅院霞, 等. 土壤中微量重金属元素 Pb 的激光诱导击穿光谱[J]. 中国激光, 2007, 34(4): 577-581.
- Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.*. Enrichment of trace lead in water with graphite and measurement by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(11): 1115002.
王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 石墨富集方式下水中痕量元素铅的激光诱导击穿光谱测量[J]. 中国激光, 2011, 38(11): 1115002.
- Lu Cuiping, Liu Wenqing, Zhao Nanjing, *et al.*. Influence of laser energy and repetition rate on characteristic of laser-induced soil plasmas[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(2): 0215002.
鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 激光能量及重复频率对土壤等离子体特性的影响[J]. 中国激光, 2011, 38(2): 0215002.
- T Hussain, M A Gondal, Z H Yamani, *et al.*. Measurement of nutrients in green house soil with laser induced breakdown spectroscopy[J]. Environ Monit Assess, 2007, 124(1-3): 131-139.
- Chen Kai, Lu Jidong. Determination of potassium concentrations in compound fertilizer with laser induced breakdown spectroscopy [J]. High Power Laser and Particle Beams, 2011, 23(2): 293-297.
陈 凯, 陆继东. 复混肥中钾含量的激光诱导击穿光谱分析[J]. 强激光与粒子束, 2011, 23(2): 293-297.
- Lu Weiye, Lu Jidong, Yao Shunchun, *et al.*. Synchronization detection of nitrogen phosphorus potassium in compound fertilizer with laser induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(10): 1008003.
卢伟业, 陆继东, 姚顺春, 等. 复合肥氮磷钾元素含量的激光诱导击穿光谱同步测量[J]. 中国激光, 2011, 38(10): 1008003.
- Dong Daming, Zheng Wengang, Zhao Chunjiang, *et al.*. Determination of potassium in farmland soil using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(3): 785-789.
董大明, 郑文刚, 赵春江, 等. 农田土壤中钾元素含量的激光诱导击穿光谱测量方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(3): 785-789.
- Wang Jiasheng, Qiao Dongpo, Lu Yunzhang, *et al.*. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy in rocks by using intensity normalization method [J]. Chinese J Lasers, 2010, 37(1): 225-230.
汪家升, 乔东坡, 陆运章, 等. 强度归一化法定量分析岩石激光诱导击穿光谱[J]. 中国激光, 2010, 37(1): 225-230.
- Cheri M S, Tavassoli S H. Quantitative analysis of toxic metals lead and cadmium in water jet by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Appl Opt, 2011, 50(9): 1227-1233.

栏目编辑: 史 敏