

# 激光诱导击穿光谱结合标准加入法定量检测土壤中 Cr

孟德硕 赵南京 刘文清 方 丽 马明俊 王 寅 余 洋  
胡 丽 张大海 王 煜 刘建国

(中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031)

**摘要** 利用激光诱导击穿光谱(LIBS)结合标准加入法对土壤中的 Cr 进行定量检测。以 Cr 425.435 nm 谱线为特征谱线,以 Fe 为内标元素,建立了土壤中 Cr 的定标曲线,确定在 Cr 质量分数低于  $250 \times 10^{-6}$  时,其特征谱线强度与其质量分数成线性关系,并由此求出土壤中 Cr 检测限为  $9.69 \times 10^{-6}$ ,确定了标准加入法的检测范围。研究了 5 个外推点和单外推点的标准加入法,五点标准加入法对土壤中 Cr 的检测结果相对误差小于 7%,单点标准加入法检测结果相对误差小于 10%。基于单点标准加入法对同一土样进行 5 次检测,所得 Cr 质量分数的相对标准偏差(RSD)为 4.66%,稳定性较好。实验结果证明 LIBS 结合标准加入法可以对土壤中的 Cr 进行较好的定量检测。

**关键词** 光谱学;激光诱导击穿光谱;标准加入法;土壤;铬;定量检测

中图分类号 O657.3 文献标识码 A doi: 10.3788/CJL201441.0715002

## Quantitative Measurement of Cr in Soil Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy Combined with Standard Addition Method

Meng Deshuo Zhao Nanjing Liu Wenqing Fang Li Ma Mingjun Wang Yin  
Yu Yang Hu Li Zhang Dahai Wang Yu 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** Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with the standard addition method is used to detect the Cr concentration in soil. With the Cr 425.435 nm line as the characteristic line and Fe as the internal standard element, the Cr calibration curve is established. Based on the fact that when the Cr mass fraction is below  $250 \times 10^{-6}$ , the spectral intensity of characteristic line has a linear relationship with its mass fraction, the limit of detection is  $9.69 \times 10^{-6}$  and the detection range of the standard addition method is obtained. The standard addition methods with one and five extrapolated points are studied. For five-point standard addition method, the relative error of test results of Cr in soil is less than 7%. For one-point standard addition method, the relative error is less than 10%. Detect one soil sample by one-point standard addition method for five times, the relative standard deviation (RSD) of the test results is 4.66%, which is relatively stable. Experimental results show that LIBS combined with standard addition method can perform well in quantitative detection of Cr in soil.

**Key words** spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; standard addition method; soil; Cr; quantitative detection

**OCIS codes** 300.6365; 140.3440; 350.5400; 300.2140; 300.6210

收稿日期: 2014-01-08; 收到修改稿日期: 2014-02-17

**基金项目:** 国家自然科学基金(61378041)、国家 863 计划(2013AA065502)、中国科学院仪器设备功能开发技术创新项目(yg2012071)、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)、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

随着我国工业化、城市化的逐步推进,越来越多的重金属被排放到土壤中,致使土壤中重金属含量明显高于背景值,造成了严重的土壤重金属污染,产生土壤质量退化、生态环境恶化等一系列后果,并且土壤中的重金属还会通过农作物的富集作用进入食物链,进而危害人类的健康。常规的土壤成分测定方法有化学分析法、电感耦合等离子体(ICP-AES)法以及石墨炉原子吸收光谱法等,以上方法测量准确,但是需要较长的时间以及复杂的样品预处理。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种新型的样品分析技术,直接利用激光作用在样品表面产生等离子体,通过对等离子光谱进行检测分析,获得样品中的元素种类及其浓度信息,不需要复杂的样品预处理,测量快速、简便,可实现实时、原位检测。

在使用 LIBS 技术检测土壤中重金属方面,国内外已经开展了较多的工作,并且目前已经可以初步实现对土壤中重金属的定量检测<sup>[1-3]</sup>。目前应用较为广泛的定量检测方法有外标法、内标法、自由定标法等,由于土壤具有较为显著的基体效应,由一种土壤确定的定标曲线不具备通用性,极大限制了外标法的应用;而内标法需要向样品中添加内标物质,需要选择合适的内标物质;自由定标法需要找到土壤中所有元素的谱线,而土壤成分复杂,几乎涵盖了所有的元素,导致使用自由定标法需要大量的数据,以及繁琐的数据处理<sup>[4]</sup>。陈金忠等<sup>[5]</sup>用外标法对土壤中 Cr 进行定量检测的结果相对误差在 3.06%~14.12%之间,得出的检测限为  $35 \times 10^{-6}$ 。Wainner 等<sup>[6]</sup>采用内标法对土壤中的 Cr 进行了分析,相对标准偏差为 18%,检测限为  $52 \times 10^{-6}$ 。黄基松等<sup>[7]</sup>用内标法对土壤中的 Cr 进行了分析,得到的相对标准偏差为 9.02%,检测限为  $25.3 \times 10^{-6}$ 。闫静等<sup>[8]</sup>利用液体射流技术结合内标法得到溶液中 Cr 的检测限为  $0.32 \times 10^{-6}$ 。沈沁梅等<sup>[9]</sup>利用基于内标法的人工神经网络对土壤中的 Cr 进行了定量分析,测量的相对误差为 4.85%。因此,可见采用传统外标法和内标法得到的测量结果准确性普遍较差,而基于内标法的人工神经网络则需要大量的数据对建立的模型进行训练学习。

标准加入法又名标准增量法或直线外推法,是一种分析化学中较为常用的定量分析方法,特别适宜于待测物质基体效应较为显著或者含有干扰物质等情况。标准加入法具有只需要简单的数据处理就能获得具有较高精度的结果,由于无需定标曲线,适

合基体效应较为显著的少量样品的快速检测,现较多应用于对溶液中成分的定量分析上。

本文利用标准加入法结合 LIBS 对土壤中的 Cr 进行定量检测,探究标准加入法应用于 LIBS 检测土壤中重金属的可行性。

## 2 标准加入法

标准加入法是向待测样品中添加定量的标准物质,测量加入前后光谱的变化,对向样品中添加的标准物质的浓度与其光谱强度进行直线拟合(以添加浓度为横坐标值,光谱强度为纵坐标值),将所得直线向 X 轴负方向延长,与 X 轴交于一点,该点 X 值的绝对值,即为样品中待测物质的浓度(用所得拟合直线的截距除以其斜率,即为待测物质的浓度),如图 1 所示。

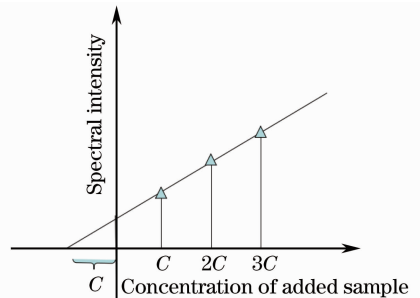


图 1 标准加入法示意图

Fig. 1 Schematic diagram of standard addition method

传统标准加入法一般应用于对溶液中物质的浓度检测,在使用时,需满足定标曲线存在且是直线,即满足光谱强度和物质浓度成正比的条件。向样品中添加标准物质的含量需和样品中原有浓度处于同一数量级,不宜过低,加入标准样品物质浓度较低会带来较大的相对误差。在比较元素特征谱线光谱强度时,需进行背景去除,为得到较为准确的外推结果,需采用 4 个或以上的外推点。

## 3 实验

### 3.1 实验系统

实验装置如图 2 所示,使用 Nd:YAG 激光器(波长为 1064 nm,能量为 310 mJ,脉宽为 8 ns,频率为 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,等离子体在产生和湮灭过程中会释放出具有元素特征的光谱,利用透镜将其会聚并耦合进光纤,光纤将光信号传输至光谱仪分光并由增强型电荷耦合器件(ICCD)完成探测。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, 分辨率为  $\lambda/\Delta\lambda=5000$ , 探测器为 Andor 公司的 iStar ICCD, 像素为  $1024 \text{ pixel} \times 1024 \text{ pixel}$ , 延时器为 DG535(美国 SRS), 用于控制

信号采集的延时和门宽。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。

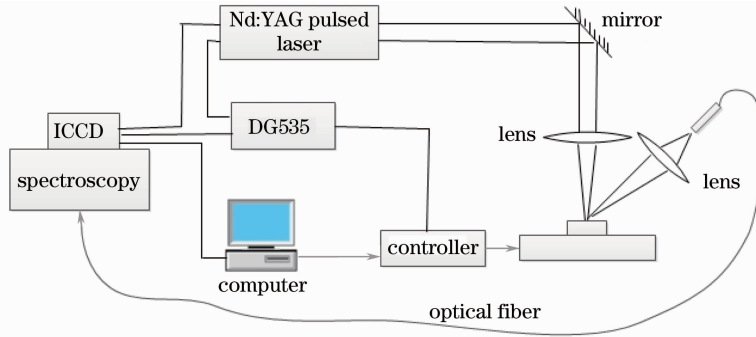


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic diagram of experimental setup

### 3.2 样品制备

实验所用土样均采集于安徽省颍上县不同区域, 并由扬州市环境监测中心站用电感耦合等离子体发射光谱仪(ICP-OES)对样品土壤中的 Cr 等重金属元素的浓度进行了检测, 将检测结果作为土样中重金属含量的真实值, 并与本研究所得结果进行对比分析, 土样共 213 份, 实验中所用土样从其中随机选取。对于选取的样品称取 3 g, 向其中添加一定量的  $\text{CrCl}_3$  溶液, 搅拌均匀, 烘干研磨后, 在 8 MPa 压强下, 将土样压制成直径为 3 cm、厚度为 2.5 mm 的土片以供实验使用。

### 3.3 光谱获取

为减小光谱背景强度和降低由中阶梯光栅分光特性造成的光谱起伏, 将光谱信号采集的时间参数设置为延时 13  $\mu\text{s}$ 、门宽 20  $\mu\text{s}$ , 实验中每个土样采集 5 个光谱数据, 每个光谱数据为 20 个光谱脉冲作用的叠加。实验选取 Cr 425.435 nm 谱线作为分析谱线, 土壤中 Fe 含量较高, 向土样中添加微量  $\text{CrCl}_3$  后, Fe 含量几乎不变, 为减小在光谱测量过程中 Cr 谱线的不稳定性, 选择 Fe 为内标元素<sup>[5,10]</sup>, Fe 425.079 nm 谱线和 Cr 425.435 nm 谱线相隔较近, 且两条谱线没有重叠干扰, 所选特征谱线周围没有其他干扰元素, 去除 Cr 425.435 nm 附近光谱背景后, 对所选两条谱线进行洛伦兹拟合, 将拟合结果作为其光谱强度值, 以 Cr 425.435 nm 谱线与 Fe 425.079 nm 谱线的强度之比作为 Cr 的归一化光谱强度。下文中所指 Cr 的光谱强度均是 Cr 的归一化光谱强度。

## 4 结果与讨论

### 4.1 验证

当激光诱导等离子体满足局部热平衡条件时, 元素特征谱线的强度  $I$  与其浓度  $C$  之间具有简化关系

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

式中  $a$  为实验常数, 与激光的能量、样品均匀性及实验系统的效率等有关,  $C$  是被激发元素的原子浓度(即质量分数),  $b$  是一个关于被激发元素浓度的函数。当等离子体满足光学薄等离子体条件时, 特征谱线无自吸收, 可取  $b=1$ , 此时谱线强度与其元素浓度成正比, 即满足使用标准加入法的条件。

基于一种土样(编号为 77)制备 10 组 Cr 浓度不同的土样, 土样中 Cr 的浓度在扬州市环境监测中心站用 ICP-OES 测得。测量这 10 组土样的 LIBS 光谱, 基于 ExpDec1 函数建立 Cr 浓度与其光谱强度的关系曲线, 如图 3 所示。

从图 3(a)可知, 当 Cr 浓度(质量分数, 下同)低于  $250 \times 10^{-6}$  时, 元素浓度与其特征谱线强度之间有良好的线性关系, 当 Cr 浓度较高时, Cr 开始逐渐饱和, 光谱强度随浓度的增加而增长缓慢, 此时不再满足线性关系。对图 3(b)中前 5 个数据点进行线性拟合, 得到图 3(b), 拟合直线截距值远小于第一个数据点的光谱强度值, 在 Cr 浓度低于  $250 \times 10^{-6}$  时, 满足光谱强度与其浓度成线性关系, 此时, 可使用标准加入法。检测限的计算公式为<sup>[11-12]</sup>

$$C_L = \frac{KS_b}{M}, \quad (2)$$

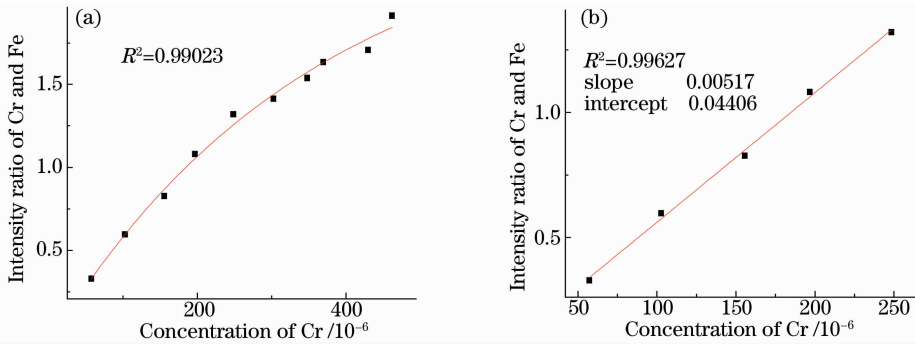


图 3 (a) 土壤中 Cr 的定标曲线; (b) 线性拟合结果

Fig. 3 (a) Calibration curve of Cr in soil; (b) linear fitting result

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, 对于图 3 中的定标曲线,  $S_b$  为 0.0167,  $M$  为 0.00517, 计算得到土壤中 Cr 的检测限为  $9.69 \times 10^{-6}$ , 低于文献[7]和[10]中所得检测限。检测限低意味着实验系统优化较好, 在土壤中 Cr 浓度较低时, 依然可以观测到清晰的特征谱线, 从而提高了检测精度, 同时扩大了检测范围。

为验证 LIBS 结合标准加入法是否成立, 随机抽取一土样, 配制 Cr 浓度梯度为  $20 \times 10^{-6}$  的 9 组样品, 将添加的 Cr 浓度与其光谱强度进行直线拟合, 结果如图 4 所示。

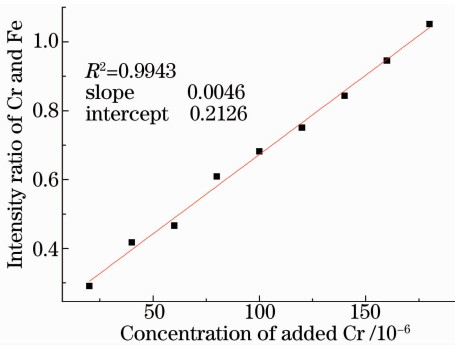


图 4 标准加入法测得的土壤中 Cr 的光谱强度

Fig. 4 Spectral intensity of Cr in soil detected by standard addition method

由标准加入法求得该土样的浓度, 即外推曲线的截距除以斜率, 结果为  $46.22 \times 10^{-6}$ , 而由 ICP-OES 测得的结果为  $43.55 \times 10^{-6}$ , 两者相对误差为 6.13%。

综上所述, LIBS 结合标准加入法可以应用到土壤中 Cr 的检测上, 由土样 77 号得, 土壤中 Cr 浓度低于  $250 \times 10^{-6}$  左右时, 其光谱强度和其浓度具有较好的线性关系, 并由此得出的检测限为  $9.69 \times 10^{-6}$ 。使用 LIBS 结合标准加入法检测土壤中的 Cr 和使用传统标准加入法检测溶液中物质浓度存在一定差异。在检测溶液中的物质时, 要先对溶液中待

测物质的浓度进行判断, 以确定添加标准物质的含量, 但我国土壤中 Cr 的含量有一个大致范围, 根据我国土壤质量环境标准, 一级土壤中 Cr 的浓度应低于  $90 \times 10^{-6}$ , 而安徽省土壤中 Cr 浓度的算术平均值为  $66.5 \times 10^{-6}$  [13], 所以在本实验中向土壤中添加 Cr 的时候, 可以确定一个固定的添加量, 而无需对土壤中 Cr 浓度进行估计。

#### 4.2 五外推点标准加入法检测土壤中 Cr

在应用标准加入法时, 建立外推曲线需要 4 个或以上的点, 点较少会影响外推结果的准确性, 而使用过多的外推点会使测量速度大大降低, 所以在本次实验中, 利用 5 个点建立外推曲线。随机抽取 5 个土样, 每个土样都称取 6 份, 向其中 5 份添加不同量的  $\text{CrCl}_3$  溶液, 使样品 Cr 浓度梯度为  $20 \times 10^{-6}$ 。测量每个样品的 Cr 特征谱线强度值, 利用标准加入法建立 Cr 添加浓度与其光谱强度的外推曲线, 得到待测样品中 Cr 的浓度值。以 72 号样品为例, 结果如图 5 所示, 由外推曲线截距除以其斜率, 得到样品中 Cr 浓度为  $61.93 \times 10^{-6}$ , 而 ICP-OES 检测结果为  $60.64 \times 10^{-6}$ , 相对误差为 2.13%。

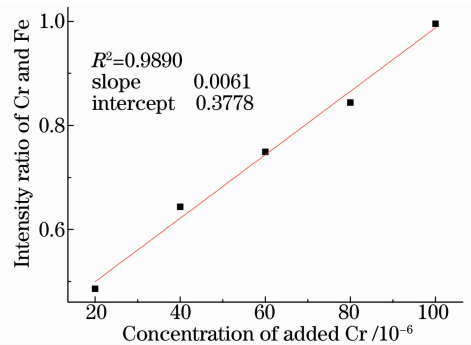


图 5 五外推点标准加入法测得的土壤中 Cr 的光谱强度

Fig. 5 Spectral intensity of Cr in soil detected by five-point standard addition method

表 1 为 5 种土样中的 Cr 由 LIBS 结合五外推点标准加入法测得的结果与 ICP-OES 检测结果的

对比,两种方法之间相对误差的绝对值都在 2.13%~6.52%之间,说明应用 LIBS 结合标准加入法测量土壤中 Cr 具有较高的精度。造成误差的主要原因在于制备样品时,不能保证添加的 CrCl<sub>3</sub> 与原土

样完全混合均匀,并且在光谱测量时,所得光谱强度值的相对标准偏差(RSD)为 5%,不够稳定,这都导致外推曲线线性变差,所得外推曲线斜率不够准确,同时 ICP-OES 测量结果本身也存在一定的误差。

表 1 LIBS 结合五外推点标准加入法测量结果

Table 1 Detection results of LIBS combined with five-point standard addition method

No.	Measured concentration /10 <sup>-6</sup>	Real concentration /10 <sup>-6</sup>	Relative error /%
137	54.17	57.36	-5.56
146	54.55	51.21	6.52
72	61.93	60.64	2.13
87	70.07	74.04	-5.36
52	49.78	52.23	-4.69

#### 4.3 单外推点标准加入法

在使用标准加入法时,使用较多的外推点能获得具有较高精度的结果,但是大大降低了检测的速度。为了提高检测速度,将标准加入法简化,只测量土壤基体和一个加入标准物质之后的样品的光谱。设土壤中原有 Cr 浓度为  $p$ ,加入样品中的 Cr 浓度为  $q$ ,测得土壤基体 Cr 光谱强度为  $I_0$ ,加入后光谱强度为  $I$ ,则有

$$\frac{p}{p+q} = \frac{I_0}{I}, \quad (3)$$

因此

$$p = \frac{qI_0}{I - I_0}. \quad (4)$$

向样品中加入的 Cr 浓度为  $100 \times 10^{-6}$ ,随机选择 10 组样品,利用单点标准加入法对其进测量,测量结果如表 2 所示。

表 2 LIBS 结合单外推点标准加入法测量结果

Table 2 Detection results of LIBS combined with one-point standard addition method

No.	Measured concentration /10 <sup>-6</sup>	Real concentration /10 <sup>-6</sup>	Relative error /%
24	57.15	59.88	-4.78
40	64.57	69.05	-6.94
85	81.48	85.37	-4.78
100	65.11	68.33	-4.95
110	56.30	55.49	1.44
131	54.23	49.00	9.64
136	60.60	56.21	7.24
158	53.30	56.60	-6.19
185	63.84	68.37	-7.96
201	64.61	62.74	2.89

从表 2 可得,LIBS 结合单点标准加入法对土壤中 Cr 进行检测时,检测结果与真实值之间的相对误差都在 10%以内,略大于使用 5 个外推点的标准加入法,但已能够基本满足对土壤中 Cr 的定量检测要求。

随机选择一种土样,制备浓度相同的 5 个土片,利用 LIBS 结合标准加入法分别检测其 Cr 浓度,以检验 LIBS 结合标准加入法检测的稳定性,结果如表 3 所示。

表 3 测量稳定性检验

Table 3 Stability test of measurement

No.	Real concentration /10 <sup>-6</sup>	Measured concentration /10 <sup>-6</sup>					RSD /%
200	80.57	76.37	73.74	77.43	83.43	76.29	4.66

与多外推点标准加入法相比,单点标准加入法测量结果的相对误差偏大,但只需要测量两组样品就可以获得原始土样中 Cr 较为准确的浓度信息,简化了操作流程,提高了检测速度,如果在使用单点标准加入法时,事先配制好标准溶液,在检测时向待测

土样中加入定量标准溶液,搅拌均匀,快速烘干、研磨、压片,然后检测,可进一步提高检测速度。

## 5 结 论

利用 LIBS 结合标准加入法对土壤中的 Cr 进

行了定量检测,当土壤中Cr浓度较低时,Cr的激光诱导击穿光谱强度与其浓度成正比,此时使用5个外推点的标准加入法,测量结果误差在7%以内,而使用单点标准加入法,测量结果误差在10%以内,相对标准偏差为4.66%,均获得了较为理想的结果。在使用LIBS检测土壤中重金属Cr含量时,由于土壤结构、成分差异很大,造成不同土壤基体效应显著不同,使用传统定标曲线法需要对不同土壤类型分别建立定标曲线,在对小批量不同类型土壤进行检测时,会较为繁琐,而结合标准加入法,无需对样品建立定标曲线,可直接获得土壤样品中Cr的浓度信息,简化了检测流程,而与ICP-OES相比,无需对样品进行消解等步骤,更为快速简便。使用激光诱导击穿光谱结合标准加入法操作简便,且能获得较为准确的结果,非常适于对小批量不同类型土壤中Cr的检测。

### 参 考 文 献

- 1 G S Senesi, M Dell' Aglio, R Gaudiuso. Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) with special emphasis on chromium[J]. *Environmental Research*, 2009, 109(4): 413-420.
- 2 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, 管士成, 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.
- 3 Lu Cuiping, Liu Wenqing, Zhao Nanjing, *et al.*. Measurement and analysis of copper in soil using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, 30(11): 3132-3135.  
鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 土壤中铜元素的激光诱导击穿光谱测量分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, 30(11): 3132-3135.
- 4 M Corsi, G Cristoforetti, M Hidalgo, *et al.*. Double pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: a new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, 21(5): 748-755.
- 5 Chen Jinzhong, Bai jinning, Song Guangju, *et al.*. Determination of Cr and Pb in soil by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Infrared and Laser Engineering*, 2013, 42(4): 947-950.  
陈金忠, 白津宁, 宋广聚, 等. 激光诱导击穿光谱技术测定土壤中元素Cr和Pb[J]. *红外与激光工程*, 2013, 42(4): 947-950.
- 6 R T Wainner, R S Harmon, A W Miziolek W, *et al.*. Analysis of environmental lead contamination: comparison of LIBS field and laboratory instruments[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2001, 56(6): 777-793.
- 7 Huang Jisong, Chen Qiaoling, Zhou Weidong. Laser induced breakdown spectroscopy for the determination of Cr and Sr in soil[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, (11): 3126-3129.  
黄基松, 陈巧玲, 周卫东. 激光诱导击穿光谱技术分析土壤中的Cr和Sr[J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, (11): 3126-3129.
- 8 Yan Jing, Ding Lei, Ge Linlin, *et al.*. Research about analysis of heavy metals in liquid jet by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2012, 39(2): 0215001.  
闫 静, 丁 蕾, 葛琳琳, 等. 液体射流激光击穿光谱检测重金属研究[J]. *中国激光*, 2012, 39(2): 0215001.
- 9 Shen Qinmei, Zhou Weidong, Li Kexue. Determination of Cr and Ba in soil using laser induced breakdown spectroscopy with artificial neural networks[J]. *Acta Photonica Sinica*, 2010, 39(12): 2134-2138.  
沈沁梅, 周卫东, 李科学. 激光诱导击穿光谱结合神经网络测定土壤中的Cr和Ba[J]. *光子学报*, 2010, 39(12): 2134-2138.
- 10 Lu Cuiping, Liu Wenqing, Zhao Nanjing, *et al.*. Quantitative analysis of chrome in soil samples using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, 60(4): 045206.  
鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 土壤重金属铬元素的激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. *物理学报*, 2011, 60(4): 045206.
- 11 Wang Jiasheng, Qiao Dongpo, Lu Yunzhang, *et al.*. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy in rocks by using 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.
- 12 M S Cheri, S H Tavassoli. Quantitative of toxic metals lead and cadmium in water jet by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2011, 50(9): 1227-1233.
- 13 China National Environmental Monitoring Centre. Background Value of Soil Element of China [M]. Beijing: China Environmental Science Press, 1990. 342-345.  
国家环境保护局. 中国土壤元素背景值[M]. 北京: 中国环境科学出版社, 1990. 342-345.

栏目编辑: 史 敏