

# 基于激光诱导击穿光谱定量检测土壤中 营养元素的研究

王金梅, 颜海英, 郑培超\*, 谭癸宁

重庆邮电大学光电工程学院光电信息感测与传输技术重庆市重点实验室, 四川 重庆 400065

**摘要** 采用激光诱导击穿光谱(LIBS)对土壤中的营养元素进行了定量检测。采用输出波长为 1064 nm、脉宽为 5.82 ns 的 Nd:YAG 脉冲激光器作为光源,将激光聚焦在土壤表面产生激光诱导等离子体,使用三光栅光谱仪和门宽控制的增强电荷耦合器件(ICCD)测量等离子体发射光谱。基于传统 LIBS 系统,新增了扩束镜系统和实时监测系统,研制了笼式结构 LIBS 系统,优化了笼式结构中扩束镜系统的激光聚焦位置,获得了最佳的激光聚焦位置 0.2 cm。测试了 Mg II 279.56 nm、Mg II 280.26 nm 和 Mg I 285.21 nm 谱线的信号强度。结果表明,笼式结构 LIBS 系统在信号稳定性上优于传统 LIBS 系统。定量分析了土壤中营养元素 Cu、Mn、Mg、K 的质量分数,它们的检出限分别为  $0.42 \times 10^{-6}$ 、 $13.2 \times 10^{-6}$ 、 $38.5 \times 10^{-6}$ 、 $62 \times 10^{-6}$ , 优于传统 LIBS 系统得到的检出限。基于定标模型预测了土壤中 Cu、Mn、Mg、K 元素的质量分数,它们预测值的平均相对误差分别为 9.2%、9.6%、8.5%、10.9%。

**关键词** 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 稳定性分析; 定量分析; 定标曲线

**中图分类号** O433.4; TN249

**文献标识码** A

**doi:** 10.3788/CJL201744.1111002

## Quantitative Detection of Nutrient Elements in Soil Based on Laser Induced Breakdown Spectroscopy

Wang Jinmei, Yan Haiying, Zheng Peichao, Tan Guining

*Chongqing Municipal Key Laboratory of Photoelectric Information Sensing and Transmission Technology,  
College of Optoelectronic Engineering, Chongqing University of Posts and Telecommunications,  
Chongqing, Sichuan 400065, China*

**Abstract** The nutrient elements in the soil are quantitatively detected by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). The Nd:YAG pulsed laser with output wavelength of 1064 nm and pulse width of 5.82 ns is used as light source to focus on the surface of the soil to generate laser induced plasma. The plasma emission spectra are measured with utilization of a three grating spectrometer and a gate width controlled intensified charge-coupled device (ICCD). On the basis of traditional LIBS system, beam expander system and real-time monitoring system are added to form LIBS system with cage structure. The focusing position of laser in LIBS system with cage structure is optimized, the optimum laser focusing position is 0.2 cm. The signal intensities of Mg II 279.56 nm, Mg II 280.26 nm and Mg I 285.21 nm spectral lines are tested. The results show that the LIBS system with cage structure is superior to the traditional LIBS system in signal stability. The detection limits of Cu, Mn, Mg and K elements in soils are  $0.42 \times 10^{-6}$ ,  $13.2 \times 10^{-6}$ ,  $38.5 \times 10^{-6}$ ,  $62 \times 10^{-6}$ , respectively, which are better than the detection limits obtained by traditional LIBS system. The mass fractions of Cu, Mn, Mg and K elements in soils are predicted based on the calibration model, the average relative errors of the elements are 9.2%, 9.6%, 8.5%, and

**收稿日期:** 2017-06-20; **收到修改稿日期:** 2017-07-10

**基金项目:** 重庆市基础科学与前沿技术研究专项项目重点项目(cstc2015jcyjBX0016)、重庆市教委科学研究项目(KJ1500436)、教育部留学回国人员科研启动基金(教外司留[2015]1098号)、重庆市基础科学与前沿技术研究专项项目一般项目(cstc2016jcyjA0389)、重庆邮电大学博士基金(A2016-113)

**作者简介:** 王金梅(1981—),女,博士,讲师,主要从事光电检测技术研究。E-mail: wangjm@cqupt.edu.cn

\* **通信联系人.** E-mail: Zhengpc@cqupt.edu.cn

10.9%, respectively.

**Key words** spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; stability analysis; quantitative analysis; calibration curve

**OCIS codes** 300.6170; 300.6210; 300.6365; 350.5400

## 1 引 言

Cu、Mn、Mg、K 是植物正常生长发育所需的营养元素,与植物体内生理反应和细胞组织结构发育有关,直接影响植物的光合作用。Cu、Mn、Mg、K 在植物生长过程中至关重要,如果缺少这些元素会对植物的生长造成一定危害。因此,检测土壤中 Cu、Mn、Mg、K 元素的含量具有重要意义,可为合理施肥提供参考依据<sup>[1-2]</sup>。

土壤的快速、现场检测对农业精准施肥具有重要意义。目前,土壤成分的检测方法主要有原子吸收光谱法、电感耦合等离子体光谱法和电感耦合等离子体质谱法等<sup>[3]</sup>。但这些分析方法的样品预处理过程复杂,无法满足低成本、快速、原位检测的需求。随着我国精准农业的进一步发展,亟需发展一种实时、快速、精确检测土壤成分的技术,以满足精准施肥的需要。

Brench 与 Cross 于 1962 年提出了激光诱导击穿光谱(LIBS)技术<sup>[4-6]</sup>,这是一种全新的物质元素检测方法。LIBS 技术具有快速分析、多元素同时检测、样品预处理过程简单等优点,在考古、探测、冶金、鉴定等领域具有广阔的应用前景<sup>[7-14]</sup>。传统 LIBS 系统包括激光器、聚焦光学系统、样品承载设备、光收集装置、光谱仪和探测器等。激光器提供激光脉冲能量,聚焦光学系统将激光脉冲聚焦于样品表面,样品承载设备用于固定和均匀移动样品,光收集装置用于收集信号并将其传送到探测器中,光谱仪用于分光,探测器用于记录光信号<sup>[15]</sup>。近年来,LIBS 技术在农业领域的应用受到了广泛关注,已应用于土壤的重金属污染分析、复合肥分析、有机碳分析和土壤营养分析等<sup>[16-19]</sup>方面。Ayyalasomayajula 等<sup>[20]</sup>应用 LIBS 技术分析了土壤中总碳的浓度;Martin 等<sup>[21]</sup>深入研究了土壤中总碳、无机碳和有机碳的含量;孟德硕等<sup>[22]</sup>测定了土壤中的钾含量。

本文在传统 LIBS 系统的基础上新增了扩束镜系统和实时监测系统,开发出了一种笼式结构的 LIBS 系统。新增的扩束镜系统可以改变激光光束的直径,其焦距可调;新增的实时监测系统能实时观测等离子体的形态,能将等离子体形态不稳定的谱图剔除<sup>[23]</sup>。本文优化了激光聚焦位置,对比了笼式结构 LIBS 系统和传统 LIBS 系统测得的 Mg 元素信号的稳定性,最后对营养元素 Cu、Mn、Mg、K 进行定量分析,并基于定标模型预测了另外 8 个元素浓度已知的土壤中 Cu、Mn、Mg、K 的浓度。

## 2 实验装置和样品制备

### 2.1 实验装置

图 1 为传统 LIBS 系统与笼式结构 LIBS 系统示意图。在传统 LIBS 系统中,激光器采用的是 Nd:YAG 脉冲激光器,其脉宽为 5.82 ns,输出波长为 1064 nm。激光器产生的高能量激光经过低损耗激光反射镜反射后,再通过聚焦透镜(焦距为 100 mm)聚焦到二维移动平台的样品表面,使之产生高温等离子体。高温等离子体发出的光由一组收光透镜(两个平凸透镜)通过光纤耦合器耦合到多模光纤中,光谱仪将复合光分为单色光,再由增强电荷耦合器件(ICCD)放大信号,并完成光电转换,最后利用计算机终端采集等离子体辐射光谱图,完成 LIBS 分析。

笼式结构 LIBS 系统在传统 LIBS 系统的基础上增加了一组扩束镜,同时利用 DG535 型数字延时脉冲发生器对激光器和摄像机进行同步触发,从而实时监测样品表面产生的等离子体。为保证测试的均匀性,样品被放置在 SC300-2A 型二维移动平台上。

### 2.2 样品制备

实验土壤购买于国家标准物质中心网,型号分别为 GBW08302、GBW07456、GBW07451,土壤中各元素的含量已知。样品经过原产地采集、自然风干、研磨、过筛、充分混合后再烘干处理。称取不同比例的土壤进行混合,配制出元素含量不同的土壤样品,如表 1 所示。用电子天平称量 0.8 g 样品,用液压压片机将其压制成为厚度为 2 mm、直径为 15 mm 的圆饼状样品,备用。

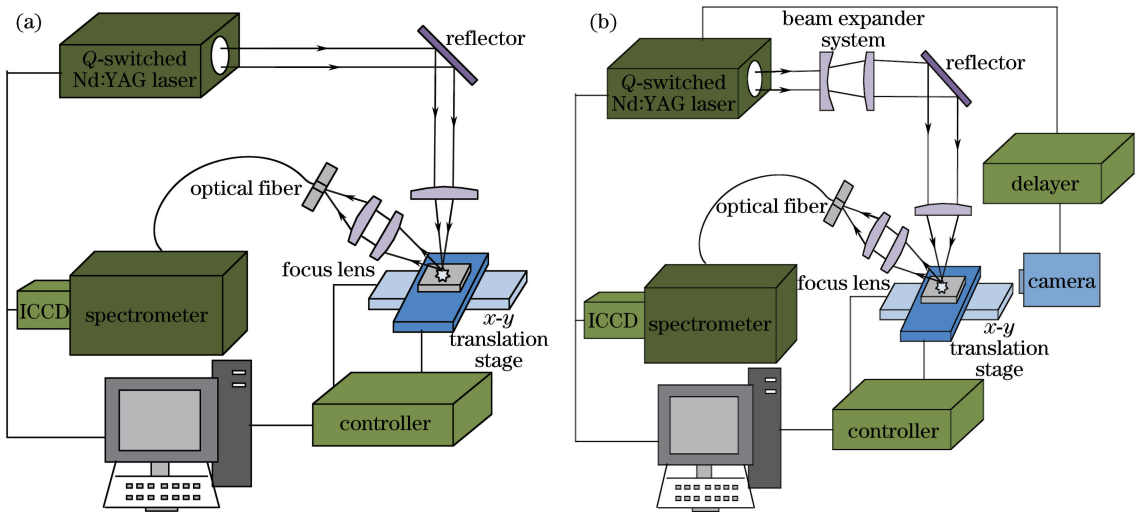


图 1 (a)传统 LIBS 系统与(b)笼式结构 LIBS 系统

Fig. 1 (a) Traditional LIBS system and (b) LIBS system with cage structure

表 1 土壤样品中 Cu、Mn、Mg、K 元素的质量分数

Table 1 Mass fractions of Cu, Mn, Mg and K elements in soil samples

$10^{-6}$

Number	Cu	Mn	Mg	K	Number	Cu	Mn	Mg	K
1	24.6	677.0	15300.0	17600.0	9	44.2	863.0	16100.0	18933.3
2	54.0	956.0	16500.0	19600.0	10	22.5	703.0	13140.0	19950.0
3	18.3	755.0	8820.0	24650.0	11	20.4	729.0	10980.0	22300.0
4	39.3	816.5	15900.0	18600.0	12	42.1	889.0	13940.0	21283.3
5	21.5	716.0	12060.0	21125.0	13	34.4	770.0	15700.0	18266.7
6	36.2	855.5	12660.0	22125.0	14	30.4	766.3	13980.0	19862.5
7	32.3	796.0	13540.0	20616.7	15	37.7	836.0	14280.0	20362.5
8	30.2	822.0	11380.0	22966.7	16	28.8	785.8	12360.0	21625.0

### 3 实验结果与分析

#### 3.1 优化聚焦位置

笼式结构 LIBS 系统中的扩束镜系统可以对激光聚焦位置进行调节,将激光聚焦到样品表面。扩束镜系统包括凹透镜(焦距为 15 cm)和凸透镜(焦距为 10 cm),两镜片相距 5 cm 时焦点恰好重合,将该位置定义为临界位置(0 cm)。固定凸透镜,移动凹透镜调节激光,将其聚焦到样品表面的某一位置,远离凸透镜的方向定义为负方向,靠近凸透镜的方向定义为正方向。利用 DG535 数字延时脉冲发生器对激光器和摄像机进行同步触发,在获取谱图的过程中实时监测等离子体。

为了消除脉冲能量波动的影响,所有分析的光谱数据均来自 20 次单个脉冲累积的激光作用,同一参数采集 10 组数据,将采集到的光谱数据取平均值,用于后续分析。

选取 Mg 含量最低的 3 号土壤作为实验样品,设置激光能量为 50 mJ,延时为 1.5  $\mu$ s,门宽为 3.5  $\mu$ s。图 2 是不同聚焦位置下 Mg II 279.56 nm、Mg II 280.26 nm 和 Mg I 285.21 nm 谱线的信号强度变化曲线,图 3 是对应聚焦位置下的等离子体图像。从图 2 可以看出,在凹透镜从 -0.4 cm 移动到 1.2 cm 的过程中,Mg 元素的两条谱线强度都呈现出明显的先上升后下降的趋势,并在 0.2 cm 处达到了最大值。从图 3 对应的等离子体图像来看,凹透镜从 -0.4 cm 移动到 1.2 cm 的过程中,等离子体逐渐变大变亮,在 0.2 cm 处,等离子体最大且形状规则,其对应的信号强度也最好。因此,0.2 cm 处为凹透镜和凸透镜的最佳聚焦位置。

#### 3.2 稳定性比较

激光不稳定、光路不稳定和等离子体形态难以控制等问题会导致光谱不稳定。在传统 LIBS 系统中,激光光束只是简单地经过反射镜和聚焦透镜聚焦到样品表面产生激光诱导等离子体。而笼式结构使得整个

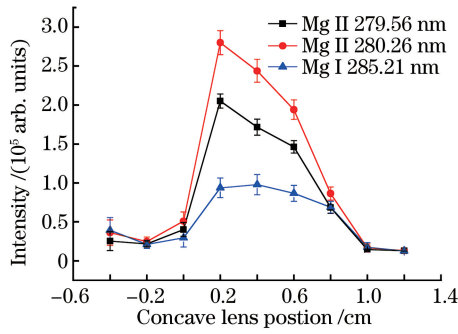


图 2 不同聚焦位置下 Mg II 279.56 nm、Mg II 280.26 nm 和 Mg I 285.21 nm 谱线信号强度的变化曲线  
 Fig. 2 Variation curves of signal intensity of Mg II 279.56 nm, Mg II 280.26 nm, and Mg I 285.21 nm spectral lines at different focusing positions

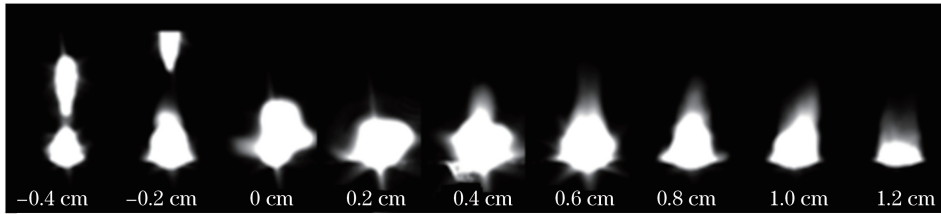


图 3 不同聚焦位置下的等离子体图像  
 Fig. 3 Plasma images at different focusing positions

LIBS 系统更加稳定,扩束镜系统使光斑聚焦效果更好,且焦距可调。在 LIBS 实验中,利用扩束镜的凹透镜改变激光光束的直径。在扩束镜系统中,激光光束的发散角与光束直径的乘积保持不变,即光束发散角随着光束直径的变大以相应的比率减小;而激光光束的发散角越小,聚焦到样品表面的光斑越好,产生的等离子体越好。增加实时监测系统,通过软件控制来拍摄等离子体的表面形态,挑选出等离子体形态稳定的谱图用以分析研究,以达到提高信号稳定的目的。

选取 Mg 元素含量最低的 3 号土壤为实验样品,设置激光能量为 50 mJ,延时为 1.5  $\mu$ s,门宽为 3.5  $\mu$ s。表 2 为能量计记录的 20 次激光脉冲的实际能量,可以看出,每次激光器本身的激光脉冲能量都不同,这是激光器本身带来的误差,不可避免。20 次激光能量的相对标准偏差为 1.84%。

表 2 20 次激光脉冲的实际能量  
 Table 2 Actual laser pulse energy for 20 times

Number	Energy	Number	Energy	Number	Energy	Number	Energy	Number	Energy
1	50.5	5	51.9	9	51.1	13	50.6	17	49.6
2	50.8	6	48.9	10	50.6	14	51.5	18	50.5
3	51.6	7	49.6	11	51.0	15	50.0	19	48.9
4	49.6	8	51.3	12	52.0	16	50.2	20	49.6

图 4 和图 5 分别为传统 LIBS 系统和笼式结构 LIBS 系统下 Mg II 279.56 nm、Mg II 280.26 nm 和 Mg I 285.21 nm 谱线 100 组信号强度的光谱数据,每个点代表每幅谱图对应元素谱线位置的光谱强度。在传统 LIBS 系统下,Mg II 279.56 nm、Mg II 280.26 nm 和 Mg I 285.21 nm 谱线强度的相对标准偏差分别为 19.1%、19.0%、17.2%,扣除激光能量波动的影响后,谱线的相对标准偏差分别为 17.3%、17.2%、15.4%。在笼式结构 LIBS 系统下,Mg II 279.56 nm、Mg II 280.26 nm 和 Mg I 285.21 nm 谱线强度的相对标准偏差分别为 10.5%、9.1%、6.3%,扣除激光能量波动的影响后,谱线的相对标准偏差分别为 8.7%、7.3%、4.5%。结果表明,笼式结构 LIBS 系统较传统 LIBS 系统更加稳定。

### 3.3 定量分析

外标法是常用的定量分析模型。选用 1~8 号土壤建立定标模型,图 6 所示为 Cu I 表达式 324.75 nm、Mn I 403.07 nm、Mg II 279.56 nm、K I 766.47 nm 谱线强度与样品标准参考浓度的外标法线性定标模型。

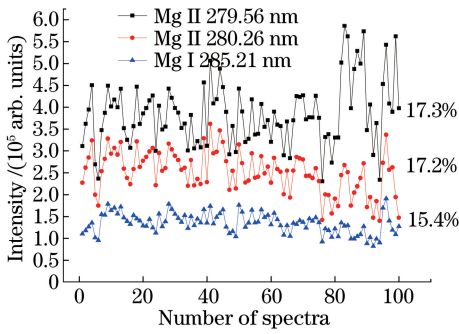


图 4 传统 LIBS 系统下 Mg II 279.56 nm、Mg II 280.26 nm 和 Mg I:285.21 nm 谱线的稳定性

Fig. 4 Stability of Mg II 279.56 nm, Mg II 280.26 nm, and Mg I 285.21 nm spectral lines in traditional LIBS system

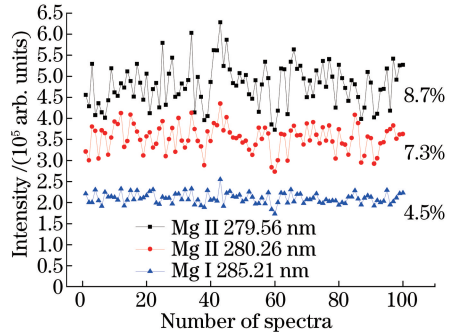


图 5 笼式结构 LIBS 系统下 Mg II:279.56 nm、Mg II:280.26 nm 和 Mg I:285.21 nm 谱线的稳定性

Fig. 5 Stability of Mg II 279.56 nm, Mg II 280.26 nm, and Mg I 285.21 nm spectral lines in LIBS system with cage structure

根据外标法定标模型,可以通过表达式

$$\alpha_{\text{LOD}} = \frac{3\sigma}{k}, \quad (1)$$

计算出元素的检出限  $\alpha_{\text{LOD}}$ 。式中  $\sigma$  为特征谱线处背景光谱强度的标准偏差,  $k$  为外标法线性定标模型的斜率。

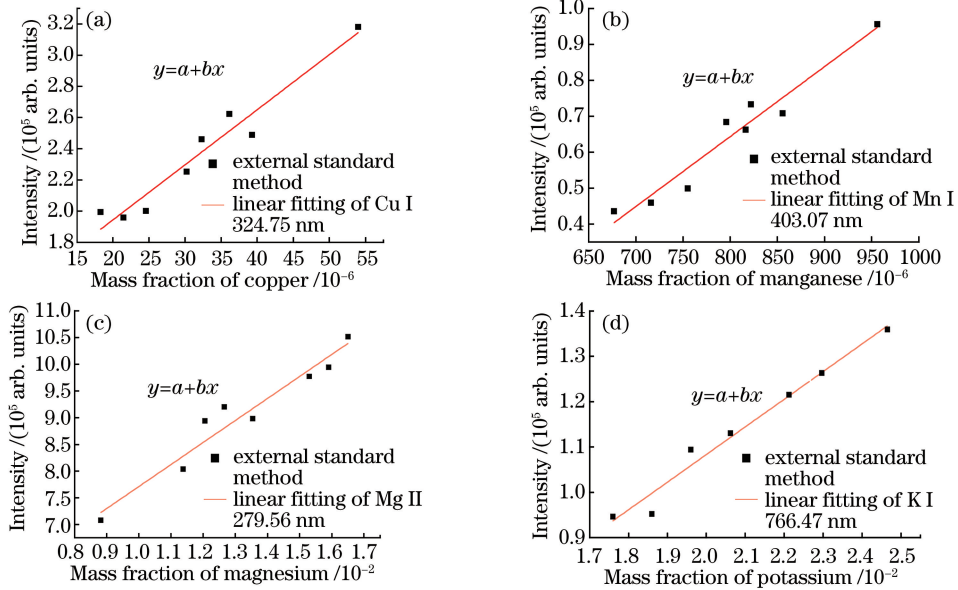


图 6 不同元素的定标曲线。(a) Cu 元素;(b) Mn 元素;(c) Mg 元素;(d) K 元素

Fig. 6 Calibration curves for different elements. (a) Copper element; (b) manganese element; (c) magnesium element; (d) potassium element

由表 3 可知,利用笼式结构 LIBS 系统得到的土壤中 Cu、Mn、Mg、K 元素的检出限分别为  $0.42 \times 10^{-6}$ 、 $1.32 \times 10^{-5}$ 、 $3.85 \times 10^{-5}$ 、 $6.2 \times 10^{-5}$ ,利用传统 LIBS 系统得到的土壤中 Cu、Mn、Mg、K 元素的检出限分别为  $1.058 \times 10^{-5}$ 、 $1.4525 \times 10^{-4}$ 、 $5.62 \times 10^{-5}$ 、 $8.056 \times 10^{-5}$ 。这表明,笼式结构 LIBS 系统能够有效降低土壤中 Cu、Mn、Mg、K 元素的检出限。

根据上述定标模型,对 9~16 号土壤样品中 Cu、Mn、Mg、K 元素的含量进行预测。将光谱数据代入到定标模型中,计算得到了 Cu、Mn、Mg、K 元素的预测含量及相对误差,如表 4 所示。Cu、Mn、Mg、K 预测含量与实际含量的平均相对误差分别为 9.2%、9.6%、8.5%、10.9%。

表 3 利用笼式结构 LIBS 系统和传统 LIBS 系统得出的 Cu、Mn、Mg、K 元素的检出限(质量分数)  
Table 3 Detection limits of Cu, Mn, Mg and K elements obtained by LIBS system with cage structure and traditional LIBS system(mass fraction)

10<sup>-6</sup>

Element	Cu	Mn	Mg	K
LIBS system with cage structure	0.42	13.2	38.5	62
Traditional LIBS system	10.58	145.25	56.2	80.56

表 4 土壤样品中 Cu、Mn、Mg、K 元素含量的预测值及相对误差  
Table 4 Predicted mass fractions and relative errors of Cu, Mn, Mg, K elements in soil samples

Number	Predicted mass fraction /10 <sup>-6</sup>				Relative error /%			
	Cu	Mn	Mg	K	Cu	Mn	Mg	K
9	48.1	1021.3	17363.5	17170.8	8.1	15.5	7.3	10.3
10	22.9	623.7	14219.0	21741.6	1.6	12.7	7.6	8.2
11	21.5	737.2	12265.4	25488.5	5.2	1.1	10.5	12.5
12	48.0	1005.2	15681.0	23653.9	12.3	11.6	11.1	10.0
13	39.2	891.1	16531.0	20979.2	12.3	13.6	5.0	12.9
14	33.6	694.0	15385.9	21978.3	9.7	10.4	9.1	9.6
15	42.0	838.0	15934.7	22784.5	10.2	0.2	10.4	10.6
16	33.5	705.	13246.5	24883.0	13.9	11.4	6.7	13.1

## 4 结 论

LIBS 技术目前存在激光能量不稳定、光路不稳定和等离子体形态难以控制等问题,从而导致光谱不稳定。在传统 LIBS 系统上新增扩束镜系统和实时监测系统研制了笼式结构 LIBS 系统,以提高系统的稳定性。扩束镜可以调节激光聚焦到样品表面的位置,通过优化聚焦位置可以得到形状规则的等离子体。对比了笼式结构 LIBS 系统和传统 LIBS 系统对 Mg 元素谱线强度的稳定性,结果表明,笼式结构 LIBS 的稳定性较传统 LIBS 系统有了较大提升。最后,采用笼式结构 LIBS 系统对土壤中的 Cu、Mn、Mg、K 元素进行定量分析,它们的检出限分别为 $0.42 \times 10^{-6}$ 、 $1.32 \times 10^{-5}$ 、 $3.85 \times 10^{-5}$ 、 $6.2 \times 10^{-5}$ ,优于传统 LIBS 系统得到的检出限。基于定标模型预测了另外 8 个土壤样品中 Cu、Mn、Mg、K 元素的含量,预测的平均相对误差分别为 9.2%、9.6%、8.5%、10.9%。下一步将结合内标法、人工神经网络和偏最小二乘法等方法定量分析土壤中营养元素的含量,对比不同定量分析方法的检测结果,以提高检测的准确度和精确度。

## 参 考 文 献

- [1] Ye Qinghua, Zeng Ding, Chen Zhenrui. Plant biology[M]. Xiamen: Xiamen University Press, 2005: 157-163.  
叶庆华, 曾定, 陈振端. 植物生物学[M]. 厦门: 厦门大学出版社, 2005: 157-163.
- [2] 王衍安. 植物与植物生理[M]. 北京: 高等教育出版社, 2009: 69-75.
- [3] Gong Haiming, Ma Ruijun, Wang Zhaojun, *et al.* Development trend of heavy metal pollution monitoring technology in farmland soil[J]. Chinese Agricultural Science Bulletin, 2013, 29(2): 140-147.  
龚海明, 马瑞峻, 汪昭军, 等. 农田土壤重金属污染监测技术发展趋势[J]. 中国农学通报, 2013, 29(2): 140-147.
- [4] Wang J, Shi M, Zheng P, *et al.* Quantitative analysis of lead in tea samples by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Journal of Applied Spectroscopy, 2017, 84(1): 188-193.
- [5] Zheng Peichao, Liu Hongdi, Wang Jinmei, *et al.* Study on the time evolution of laser-induced aluminum alloy plasma [J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(10): 1015001.  
郑培超, 刘红弟, 王金梅, 等. 激光诱导铝合金等离子体的时间演化过程研究[J]. 中国激光, 2014, 41(10): 1015001.
- [6] Senesi G S, Senesi N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) to measure quantitatively soil carbon with emphasis on soil organic carbon: a review[J]. Analytica Chimica Acta, 2016, 938: 7-17.
- [7] Lepore K, Fassett C, Breves E, *et al.* Matrix effects in quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of rock powders doped with Cr, Mn, Ni, Zn, and Co[J]. Applied Spectroscopy, 2017, 71(4): 1-27.
- [8] Pandey S, Martinez M, Hosta J, *et al.* Quantification of SiO<sub>2</sub> sintering additive in YAG transparent ceramics by laser-

- induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. *Optical Materials Express*, 2017, 7(5): 1666-1671.
- [9] Anderson D E, Ehlmann B L, Forni O, *et al.* Characterization of LIBS emission lines for the identification of chlorides, carbonates, and sulfates in salt/basalt mixtures for the application to MSL ChemCam data[J]. *Journal of Geophysical Research: Planets*, 2017, 122(4): 744-770.
- [10] Zhang Ying, Zhang Dacheng, Ma Xinwen, *et al.* Quantitative analysis of chromium in edible gelatin based on laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(14): 227-231.  
张颖, 张大成, 马新文, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术定量分析食用明胶中的铬元素[J]. *物理学报*, 2014, 63(14): 227-231.
- [11] Zhang Linjing, Zhuang Yunfei, Bian Yalan. Determination of heavy metals in cultivated land using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(9): 093003.  
张琳晶, 庄云飞, 卞雅兰. 激光诱导击穿光谱法对产粮基地土壤中重金属元素含量检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(9): 093003.
- [12] Meng Deshuo, Zhao Nanjing, Ma Mingjun, *et al.* Research on Boltzmann plot used in soil laser induced breakdown spectroscopy for spectral line identification[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(10): 103001.  
孟德硕, 赵南京, 马明俊, 等. 玻尔兹曼曲线法在土壤激光诱导击穿光谱谱线识别中的应用研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(10): 103001.
- [13] Wang Yajun, Yuan Xinqiang, Shi Bin, *et al.* Origins of nephrite by laser-induced breakdown spectroscopy using partial least squares discriminant analysis[J]. *Chinese J Lasers*, 2016, 43(12): 1211001.  
王亚军, 袁心强, 石斌, 等. 基于激光诱导击穿光谱结合偏最小二乘判别分析的软玉产地识别研究[J]. *中国激光*, 2016, 43(12): 1211001.
- [14] Zheng P, Shi M, Wang J, *et al.* The spectral emission characteristics of laser induced plasma on tea samples[J]. *Plasma Science Technology*, 2015, 17(8): 664-670.
- [15] Du Chuang, Gao Xun, Shao Yan, *et al.* Study on double-pulsed laser-induced breakdown spectroscopy of heavy metal elements in soil[J]. *Acta Physica Sinica*, 2013, 62(4): 045202.  
杜闯, 高勋, 邵妍, 等. 土壤中重金属元素的双脉冲激光诱导击穿光谱研究[J]. *物理学报*, 2013, 62(4): 045202.
- [16] Dell'Aglio M, Gaudiuso R, Senesi G S, *et al.* Monitoring of Cr, Cu, Pb, V and Zn in polluted soils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(5): 1422-1426.
- [17] Farooq W A, Al-Mutairi F N, Khater A E M, *et al.* Elemental analysis of fertilizer using laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Optics and Spectroscopy*, 2012, 112(6): 874-880.
- [18] Hussain T, Gondal M A, Yamani Z H, *et al.* Measurement of nutrients in green house soil with laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Environmental Monitoring & Assessment*, 2007, 124(1/2/3): 131.
- [19] Luan Yage, Lu Cuiping, Hu Haiying, *et al.* Quantitative analysis of Mg in soil by laser-induced breakdown spectroscopy with double-spectral line[J]. *Applied Laser*, 2015, 35(6): 708-712.  
栾亚阁, 鲁翠萍, 胡海瀛, 等. 激光诱导击穿光谱结合双谱线特征定量分析土壤中镁[J]. *应用激光*, 2015, 35(6): 708-712.
- [20] Ayyalasomayajula K K, McIntyre D L, Jain J, *et al.* Determination of elemental impurities in plastic calibration standards using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2012, 51(7): 143-148.
- [21] Martin M Z, Mayes M A, Heal K R, *et al.* Investigation of laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate analysis for differentiating inorganic and organic C in a variety of soils[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2013, 87(9): 100-107.
- [22] Meng Deshuo, Zhao Nanjing, Liu Wenqing, *et al.* Quantitative detection and analysis of potassium element in soil by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(5): 0515003.  
孟德硕, 赵南京, 刘文清, 等. 土壤钾元素的激光诱导击穿光谱定量检测分析[J]. *中国激光*, 2014, 41(5): 0515003.
- [23] Motto-Ros V, Negre E, Pelascini F, *et al.* Precise alignment of the collection fiber assisted by real-time plasma imaging in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2014, 92(2): 60-69.