基于支持向量机回归的水体重金属激光诱导击穿 光谱定量分析研究

王春龙 刘建国 赵南京* 马明俊 王 寅 胡 丽 张大海 余 洋 孟德硕 章 炜 刘 晶 张玉钧 刘文清

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

摘要 建立了基于自适应核的激光诱导击穿光谱支持向量机回归定量分析模型。通过石墨富集、洛伦兹拟合和碳内标归一化,增强等离子体信号强度,减小环境噪声和能量抖动对水体重金属浓度测量的影响。实现了基于支持向量机回归智能算法的激光诱导击穿光谱定量分析。铅铜的平均相对标准偏差分别为 6.4361%和 6.9291%,最大相对标准偏差分别为 9.1009%和 8.9280%,平均相对误差分别为 1.6765%和 1.2478%,最大相对误差分别为 5.5759%和 4.2604%,相关系数分别为 0.9979 和 0.9997。该研究为进一步实现水中痕量金属元素的快速定量分析提供了方法和数据参考。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;支持向量机回归;重金属;石墨 中图分类号 O657.3 **文献标识码** A **doi:**10.3788/AOS201333.0330002

Quantitative Analysis of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Heavy Metals in Water Based on Support-Vector-Machine Regression

Wang Chunlong Liu Jianguo Zhao Nanjing Ma Mingjun Wang Yin Hu Li Zhang Dahai Yu Yang Meng Deshuo Zhang Wei Liu Jing Zhang Yujun Liu Wenqing

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

Abstract The quantitative analysis model of laser-induced breakdown spectroscopy with adaptive kernel is established. Effect of ambient noise and energy jitter in measured density of heavy metals is gradually removed by Lorentz fitting and carbon normalization, and the intensity of plasmas is enhanced by graphite enrichment. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy based on regression intelligent algorithm of support vector machine is achieved. The average relative standard deviations of lead and copper are 6.4361% and 6.9291%, and the maximum standard deviations are 9.1009% and 8.9280%. The average relative errors of lead and copper are 1.6765% and 1.2478%, and the maximum relative errors are 5.5759% and 4.2604%. The correlation coefficients of lead and copper are 0.9979 and 0.9997. Methods and reference data are provided for the further study of fast measurement of trace heavy metals in water by laser-induced breakdown spectroscopy.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; support-vector-machine regression; heavy metals; graphit

OCIS codes 140.3440; 300.6365; 350.5400

收稿日期: 2012-10-18; 收到修改稿日期: 2012-11-11

基金项目:国家自然科学基金(60908018)和国家重大科技专项(2009ZX07527-007,2009ZX07420-008,2011ZX05051004) 资助课题。

作者简介: 王春龙(1979—), , 博士研究生, 主要从事水体重金属元素测量技术方面的研究。

E-mail: clwang@aiofm.ac.cn

导师简介:刘建国(1968—),男,博士,研究员,主要从事环境污染光学监测新技术、目标散射特性和遥感监测技术等方面的研究。E-mail:jgliu@aiofm.ac.cn

* 通信联系人。E-mail: njzhao@aiofm.ac.cn

1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种通过探测 激光诱导等离子体,由分析线的位置及信号强度获 取物质成分和浓度的快速物质成分分析技术。近年 来,许多定量分析方法围绕降低检测限、提高精度展 开。中国海洋大学的修俊山等[1] 以滤纸为基质,洗取 Mn 作为内标元素通过定标曲线拟合法定量分析水溶 液中铅元素,相关系数为0.998,检测限为3.87 mg/l; 华南理工大学的董美蓉等[2]基于多元定标法对煤粉 碳元素进行了 LIBS 定量分析,绝对偏差和相对偏差 均在 5%之内;清华大学 Wang 等^[3,4]应用基于主导因 素的偏最小二乘法(PLS)模型和基于 PLS 的非线性 多变量主导因素模型对黄铜合金成分进行了定量测 量,相关系数达到 0.999;浙江师范大学的沈沁梅等^[5] 基于遗传神经网络方法对土壤中的 Cr 和 Ba 元素进 行了定量检测,相关系数分别为 0.958 和 0.992,相对 误差分别低于4.85%和8.63%,相对标准偏差在 9.48%以内;天津大学的杜振辉等^[6]基于 Boltzmann 斜线法实现对高合金钢样品激光诱导击穿光谱定量 分析中特征谱线的程序化自动筛选。这些方法有效 推动了激光诱导击穿光谱技术的快速发展,但仍存在 需加入内标试剂、多组分互扰、过学习和局部极小点 等实际问题,有待进一步改进和提高。

支持向量机(SVM)是由 Vapnik 于 1995 年提 出,以统计学习理论(SLT)为基础,建立在 Vapnik-Chervonenkis(VC)维、结构风险最小和核函数原理 基础上的新型机器学习方法^[7]。分为支持向量分类 (SVC)和支持向量回归(SVR)两类。支持向量机回 归适用于小样本^[8],可以融合先验知识^[9],通过核函 数能和小波等先进算法相结合^[10],已被广泛应用于 各种预测领域^[11~14]。本文从激光诱导击穿光谱定 量分析原理出发,建立了基于自适应核的支持向量 机回归预测模型,并以水中重金属铅铜为例进行了 验证性实验,测试效果良好。

2 定量分析模型

薄等离子体处于局部热平衡状态(LTE)且不考 虑自吸收时,激光诱导击穿光谱谱线强度可表示为

$$I_{\lambda}^{\rm ki} = FC_s \frac{A_{\rm ki}g_{\rm k}}{U_s(T)} \exp(-E_{\rm k}/k_{\rm B}T), \qquad (1)$$

式中 C_s 为重金属元素浓度, I_{λ}^{ii} 为实验中测得的谱线 强度, $U_s(T)$ 为发射元素 s的配分函数,k,i分别为 跃迁谱线的上下能级, g_k 为上能级的简并度, A_{ki} 为 特征谱线的跃迁几率, E_k 为跃迁能级的上能级能 量,均可从美国国家标准技术研究所(NIST)的原 子光谱数据库中查得;T为等离子体温度,F为与光 收集装置的效率相关的实验参数,它们在同次实验 测量过程中保持不变,可以通过自由定标法和玻尔 兹曼曲线计算得到,k_B为玻尔兹曼常数。

令
$$A = \frac{U_{s}(T)}{FA_{ki}g_{k}\exp(-E_{k}/k_{B}T)}$$
,等价变换得到

重金属元素浓度表达式为

$$C_{\rm s} = A I_{\lambda}^{\rm ki}.$$
 (2)

理论上,通过(2)式就可以求得特定元素浓度, 但由于参数 A 受到系统参数、样品特性和环境气体 (基体效应)的影响较大,实践中很难用于精确定量。 并且,当重金属浓度增大时,谱线会出现自吸收,C_s 和 I^{ki} 不再呈线性关系,而是呈指数关系,即

$$C_{\rm s} = K_{\rm b} (I_{\lambda}^{\rm ki})^b, \qquad (3)$$

式中 K_b 为比例系数, b 为吸收系数。

简写 I^{ki} 为 I,作为变量代入支持向量机回归目 标函数得

$$C_{\rm s} = \sum_{i \in \langle {\rm SV} \rangle} \alpha_i k_{\rm libs}(I_i, I) + b, \qquad (4)$$

式中〈SV〉为支持向量集, α_i 和 I_i 分别为相应支持向 量的拉格朗日乘子和谱线强度, k_{libs} 为核函数, b^* 为 常数。综合考虑重金属浓度和激光诱导击穿光谱谱 线强度关系[见(2)和(3)式], 定义 LIBS 自适应混 合核函数 k_{libs} 为

$$k_{\text{libs}} = mII_{i} + (1 - m)\exp\left(\frac{-\|I - I_{i}\|^{2}}{2p^{2}}\right),$$

$$0 \leq m \leq 1$$
(5)

式中第一项为线性核函数 klinear,它善于提取样本的 全局特性,具有良好外推能力;第二项为径向基核函 数 k_{rbf},它善于提取样本的局部性质,学习能力强。 p 为径向基函数(RBF)核函数。水体重金属支持向 量机回归模型避开复杂系数 A 的计算,通过参数 m 改变两种核函数的贡献比重,实现水体重金属浓度 宽范围变化时模型的自适应调整,根据有限样本信 息在模型的复杂性和学习能力之间寻求最佳折中, 在保证泛化能力的前提下,达到最优学习效果。易 知,当水中重金属浓度较高,谱线自吸收明显时,k_{rbf} 发挥主要作用,反之 k_{linear}发挥主要作用。

3 实验测量

3.1 实验装置和样品制备

水中重金属等离子体寿命短且不稳定,光谱信号 微弱,直接采样比较困难^[15]。实验中采用石墨富集 的方式进行预处理,获得更强、更丰富的水中重金属 激光诱导击穿光谱信号。实验原理框图如图1所示。



图1 实验系统原理框图

Fig. 1 Block diagram of experimental setup

采用 Nd: YAG 激光器做为激发光源(波长为 1064 nm,单脉冲能量为 320 mJ,脉冲宽度为 6 ns,频 率为 0.5 Hz),激光束经焦距为 100 mm 的透镜后聚 焦在富集样品表面,产生的激光等离子体光谱信号经 焦距为 50 mm 的石英透镜耦合至光纤;传输至光谱 仪完成光谱的分光与探测,其中光谱仪(Mechell 5000 型,英国 Andor公司)测量波长范围为 200~975 nm, 分辨率为 0.1 nm,探测器为 ICCD(iStar 型,英国 Andor公司),像素为 1024 pixel×1024 pixel。信号发 生器 DG535 控制光谱采集的延迟时间和门控宽度。 样品置于程控二维旋转工作台上,按预定轨迹实现无 重复采样打点,以保证样品测量的均匀性和稳定性。

样品制备方法如下:使用电子天平称取分子量为 331.22、质量分数为 99%的 Pb(NO₃)₂ 固体 16.15 mg,分子量为 241.61、质量分数为 99.5%的 Cu(NO₃)₂•3H₂O 固体 38.23 mg 溶于 100 mL 二次 蒸馏纯净水中,充分溶解制成质量分数为 100× 10^{-6} 的母液。取适量母液按不同比例进行稀释,配制80× 10^{-6} 、 60×10^{-6} 、 50×10^{-6} 、 40×10^{-6} 、 20×10^{-6} 、 10×10^{-6} 、 5×10^{-6} 、 5×10^{-6} 、 5×10^{-6} 、

1×10⁻⁶、0.75×10⁻⁶、0.5×10⁻⁶和 0.1×10⁻⁶的混 合溶液样本各 20 mL。石墨基底选择固定碳含量为 99.99%的高纯石墨,所含微量杂质(Ca, Mn, V 等),不会对 Pb、Cr、Cd、Cu、Zn 等重金属含量的测 量产生明显影响,外形制成带凹槽的圆饼型(内直径 为 21 mm,深度为 4 mm,外直径为 25 mm,高度为 5 mm),以保证每个样品将体积为 1.5 mL 的待分 析溶液均匀富集到石墨基底表面,将样本置于专用 蒸干炉中加热,蒸干备用。

3.2 特征提取

传统实验室激光诱导击穿光谱特征提取一般利 用 origin 软件人工完成,由于拟合范围等参数选择 的不同,结果会有很大偏差,主观因素大,处理速度 慢,不利于应用推广。本文特征提取通过 MatlabGUI 程序化实现,处理过程无需人工干预, 主要分为4步:1)冗余信息剔除。单次测量产生 24000 组光谱数据,其中绝大多数信息与被分析元 素无关。实验中分别选取铅铜的5个特征峰光谱段 (PbI:405.78,368.35,363.96,283.31,280.20 nm; CuI: 324.75,327.40,521.82,306.34,330.80 nm) 作为基本输入信息。这将比传统单特征峰分析方法 获得更多有用信息;2)基体背景剔除。石墨富集方 式测量水体重金属的好处之一就是基体背景可以通 过多次测量空白石墨得到,用实测光谱减去校正后 的基体背景就可得到只含有待测水样成分的纯净光 谱;3)环境噪声剔除。由于仪器自身特点和测量过 程中不可避免的干扰,获得的特征峰会出现变形、毛 刺和漂移,实验中通过洛伦兹拟合获得特征峰谱线 的积分强度和拟合峰强度,这比传统未拟合方法获 得的数据更准确;4)能量抖动剔除。普通实验室用 激光器的能量抖动范围在 5% 左右, 高端激光器也 只能控制在2%,这对定量测量影响很大。实验中



图 2 铅铜元素的衰减特性 Fig. 2 Decay characteristic of Pb and Cu spectral line

以石墨基体中的碳(CI 特征峰光谱为 247.86 nm) 作为内标,对5个特征峰光谱的积分强度和峰值强 度进行归一化处理,减小能量抖动产生的测量误差。 铅铜积分强度衰减特性曲线如图 2 所示。

综合考虑各元素衰减特性和多组分同时测量的 需要,确定最佳延时为1µs,最佳门宽为3µs,此时 各特征峰信噪比较好。按上述方法对铅铜进行特征 提取,获得的5个特征峰光谱的积分强度和峰值强 度共10个特征向量作为支持向量机回归的输入。

4 支持向量机回归和结果分析

4.1 回归训练

采用 3.1 节中实验系统对含铅铜溶液的质量分 数为 100×10^{-6} 、 80×10^{-6} 、 60×10^{-6} 、 50×10^{-6} 、 40×10^{-6} 、 20×10^{-6} 、 10×10^{-6} 、 7.5×10^{-6} 、 5×10^{-6} 、 10^{-6} 、 2.5×10^{-6} 、 1×10^{-6} 、 0.75×10^{-6} 、 0.5×10^{-6} 、 0.1×10^{-6} 的 14 种浓度混合样本分别进行 30 组测 试,共获得 420 组数据。随机抽取 280 组数据作为 训练集,剩余 140 组数据作为测试集。采用3.2节 光谱信息特征提取方法和 2 节中定量分析模型,基 于台湾大学林智仁等开发设计的 libsvm3.1 软件包 对水中重金属浓度进行支持向量机回归训练。铅和 铜的参数寻优和预测效果分别由图 3 和图 4所示。 图 3(a)和图 4(a)分别为铅和铜的网格搜索法参数 寻优三维(3D)视图,由图可知,铅的最优参数 c=256, g=5.6569, $C_{mse}=24.2183$;铜的最优参数 c=256, g=1.4142, $C_{mse}=3.6986$,其中 c 为惩罚因子, g 为 RBF 核参数, C_{mse} 为标准仪后的均方误差。图 3(b)和图 4(b)分别为铅和铜的训练集预测结果。 图 3(c)和图 4(c)分别主铅和铜的测试集预测结果, 其相关系数分别为0.9984和 0.9998。



图 3 Pb 的寻优训练效果图。(a) 3D 视图;(b)对调集结果;(c) 对调集结果





图 4 Cu 的寻优训练效果图。(a) 3D 视图; (b) 对调集结果; (c) 对调集结果

Fig. 4 Optimization and training result of Cu. (a) 3D view; (b) results of test set; (c) results of training set

4.2 结果分析

相对标准偏差(RSD)用于衡量回归预测的精密 度,即独立预测结果之间的一致程度,计算公式为

$$f_{\rm RSD} = \left[\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^{n} (x_i - \overline{x})^2}{n-1}} \middle| \overline{x} \right] \times 100\%, \quad (6)$$

式中 f_{RSD} 为相对标准偏差,x_i 为预测值,x 为预测均值,n 为预测次数。

相对误差(RE)用于衡量回归预测的准确度,即 预测结果与真实值之间的一致程度,计算公式为

$$f_{\rm RE} = \left| \frac{\overline{x} - \mu}{\mu} \right| \times 100 \,\%, \tag{7}$$

式中 fre 为相对误差, 求为预测均值, µ 为真实浓度。

铅铜的相对标准偏差和相对误差对比图如图 5 所示。 铅铜的平均相对标准偏差分别为 6.4361%、 6.9291%,最大相对标准偏差分别为 9.1009%、 8.9280%,平均相对误差分别为 1.6765%、1.2478%, 最大相对误差分别为 5.5759%、4.2604%,相关系数 分别为 0.9979、0.9997。

相对标准偏差介于 5% 和 10% 之间, 虽较传统 方法有改善, 但并不显著, 有待进一步改进实验系 统, 提高光谱信号的稳定性。相对误差在高、中浓度 时小, 低浓度时大, 说明探测浓度在检测限附近时, 信噪比变小, 预测结果与真实值之间的偏差变大。 相关系数均高于 0.99, 略低于训练集相关系数, 但 变化不大, 说明回归预测具有良好的泛化能力。详 细数据如表 1 所示。



图 5 铅铜的(a)相对标准偏差和(b)相对误差对比图 Fig. 5 Comparison chart of lead-copper (a) relative standard deviation and (b) relative error

表1 支持向量机回归预测结果分析

Table 1 Regression predicted results analysis of support vector machine

Group	Original /10 ⁻⁶	Predict Pb /10 ⁻⁶	$f_{\rm RSD}$	$f_{\rm RE}$	Predict Cu /10 ⁻⁶	$f_{\rm RSD}$	$f_{\rm RE}$
			Pb / %	Pb / %		Cu / 1/0	Cu / %
1	100	99.9719	6.8267	0.0281	100.1912	8.4218	0.1912
2	80	80.0258	3.7608	0.0323	79.9740	7.0357	0.0326
3	60	59.9792	5.6132	0.0346	60.0897	6.1286	0.1496
4	50	50.0227	7.3399	0.0453	50.0374	8.0747	0.0749
5	40	39.7798	7.9546	0.5505	40.1532	5.1247	0.3831
6	20	20.5191	4.1486	2.5953	20.2650	3.2708	1.3250
7	10	10.0479	7.5547	0.4790	10.0239	8.3456	0.2389
8	7.5	7.5001	7.1046	0.0008	7.6528	6.9832	2.0372
9	5	5.0321	3.9593	0.6422	4.8957	8.0737	2.0858
10	2.5	2.4414	6.9624	2.3444	2.4518	7.5975	1.9288
11	1	1.0488	6.5816	4.8774	1.0157	8.9280	1.5733
12	0.75	0.7210	6.5816	3.8634	0.7682	5.3715	2.4316
13	0.5	0.4880	6.6158	2.4018	0.5038	8.0264	0.7567
14	0.1	0.1056	9.1009	5.5759	0.1043	5.6251	4.2604
Average	/	/	6.4361	1.6765	/	6.9291	1.2478
Max	/	/	9.1009	5.5759	/	8.9280	4.2604

5 结 论

结合激光诱导击穿光谱定量分析原理设计了自适应核支持向量机回归分析模型。通过石墨富集、 洛伦兹拟合和碳内标归一化,增强等离子体信号强 度,减小环境噪声和能量抖动对水体重金属浓度测 量的影响。实现了基于支持向量机回归智能算法的 激光诱导击穿光谱定量分析。研究表明:1)支持向 量机回归可以用于水体重金属激光诱导击穿光谱定 量分析,学习和泛化能力良好;2)铅铜的平均相对 标准偏差分别为 6.4361%、6.9291%,最大相对标 准偏差分别为 9.1009%、8.9280%;3)铅铜的平均 相对误差分别为 1.6765%、1.2478%,最大相对误 差分别为 5.5759%、4.2604%;4)铅铜的相关系数 分别为 0.9979、0.9997。

参考文献

- 1 Xiu Junshan, Hou Huaming , Zheng Ronger *et al.*. Quantitative determination of heavy metal element Pb in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using paper slice substrates [J]. *Chinese J. Lasers*, 2011, **38**(8): 0815003
- 修俊山,侯华明,郑荣儿等.以滤纸为基质利用 LIBS 定量分析 水溶液中铅元素[J].中国激光,2011,38(8):0815003
- 2 Dong Meirong, Lu Jidong, Yao Shunchun *et al.*. Quantitative analysis of carbon content in coal with multivariate calibration by LIBS [J]. J. Engineering Thermophysics, 2012, 33 (1): 175~179

董美蓉,陆继东,姚顺春等.基于多元定标法的煤粉碳元素 LIBS 定量分析[J]. 工程热物理学报,2012,33(1):175~179

- 3 Zhe Wang, Jie Feng, Lizhi Li *et al.*. A multivariate model based on dominant factor for laser-induced breakdown spectroscopy measurements [J]. J. Anal. At. Spectrom., 2011. 26(11): 2289~2299
- 4 Zhe Wang, Jie Feng, Lizhi Li *et al.*. A non-linearized PLS model based on multivariate dominant factor for laser-induced breakdown spectroscopy measurements [J]. J. Anal. At. Spectrom., 2011. 26(11): 2175~2182
- 5 Shen Qinmei, Zhou Weidong, Li Kexue *et al.*. 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,李科学等.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

6 Du Zhenhui, Meng Fanli, Li Jinyi *et al.*. Research on the analytical line auto-selection for quantitative analysis of materials with laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, **32**(4): 876~880

杜振辉, 孟繁莉, 李金义等. 激光诱导击穿光谱定量分析中的分析线自动选择方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, **32**(4): 876~880

- 7 Xu Hongmin, Wang Haiying, Liang Jin *et al.*. Support vector machine regression algorithm and its application [J]. *J. Beijing Institute of Petro-Chemical Technology*, 2010, **18**(1): 62~66 徐红敏,王海英,梁 瑾等. 支持向量机回归算法及其应用[J]. 北京石油化工学院学报, 2010, **18**(1): 62~66
- 8 Chen Guo, Zhou Jia. Research on parameters and forecasting interval of support vector regression model to small sample [J]. *Acta Metrologica Sinica*, 2008, **29**(1): 92~96 陈 果,周 伽. 小样本数据的支持向量机回归模型参数及预测 区间研究[J]. 计量学报, 2008, **29**(1): 92~96
- 9 Liu Xiaofei, Wang Jiandong. Incorporation of prior knowledge with the support vector machine regression[J]. Informatization Research, 2011, 37(1): 46~48 刘小飞,王建东. 融合先验知识的支持向量机回归方法[J]. 信 息化研究, 2011, 37(1): 46~48
- 10 Zhang Xiangsheng, Wang Lei, Pan Feng. Regression modeling of multi-scale least square wavelet support vector machine [J]. Computer Engineering, 2012, 38(10): 175~181
 张相胜,王 蕾,潘 丰. 多尺度最小二乘小波支持向量机的回 归建模[J]. 计算机工程, 2012, 38(10): 175~181
- 11 Hou Zhenyu, Yao Shuwen, Gu Yongqing *et al.*. Independent component analysis-support vector regression and its application in near infrared spectral analysis [J]. *J. Henan Normal University* (*Natural Science*), 2006, **34**(2): 75~78 侯振雨,姚树文,谷永庆等. 独立成分分析支持向量机回归模型 及其在近红外光谱分析中的应用[J]. 河南师范大学学报(自然科 学成), 2006, **34**(2): 75~78
- 12 Zhang Xiang, Liu Xiaomin, Xiao Xiaoling *et al.*. Application of noise elimination based on support vector machine regression [J]. *Chinese J. Engineering Geophysics*, 2005, 2(3): 191~194 张 翔,刘晓敏,肖小玲等. 基于支持向量机回归的去噪方法及其应用[J]. 工程地球物理学报, 2005, 2(3): 191~194
- 13 Guo Shuixia, Wang Yifu, Chen An. Prediction on huge database on the regression model of support vector machine [J]. Computer Engineering and Applications, 2007, 43(5): 12~14 郭水霞,王一夫,陈 安. 基于支持向量机回归模型的海量数据 预测[J]. 计算机工程与应用, 2007, 43(5): 12~14
- 14 Zheng Yan, Cheng Wenming, Cheng Yue. Structural reliability analysis based on support vector regression [J]. Mechanical Science and Technology for Aerospace Engineering, 2011, 30(1): 52~56

郑 严,程文明,程 跃.基于支持向量机回归的结构可靠性分析[J].机械科学与技术,2011,**30**(1):52~56

15 Zhao Fang, Zhang Qian, Xiong Wei et al.. High sensitive detection of trace heavy metals in water by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Environmental Science & Technology, 2010, 33(3): 137~140

赵 芳,张 谦,熊 威等.水中痕量重金属激光诱导击穿光谱 高灵敏检测[J].环境科学与技术,2010,**33**(3):137~140

栏目编辑:李文喆