

文章编号: 1000-2340(2018)06-0918-07

激光诱导击穿光谱与火焰光度法定量 分析土壤钾元素含量

孙海峰¹, 曹琴², 李世欣¹, 商俊娟¹, 张浩¹, 张伟¹, 杨亚涛¹, 汤继华³, 胡建东^{1,3}

(1. 河南农业大学机电工程学院, 河南 郑州 450002; 2. 漯河医学高等专科学校,
河南 漯河 462002; 3. 小麦玉米作物学国家重点实验室, 河南 郑州 450002)

摘要: 利用激光诱导击穿光谱技术(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)对漯河市周边 5 个不同地点收集的土壤样品进行 K 元素含量测定, 评估 LIBS 技术对土壤 K 元素含量的分析能力。采用火焰光度法获得 K 元素含量参考值, 火焰光度法平行测量误差为 $\pm 5\%$ 。在 K 元素含量 $9 \sim 35 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 范围内, 5 个点的土壤样品测量相对标准偏差分别为 0.075%、0.081%、0.096%、0.134% 和 0.47%。采用洛仑兹拟合算法, 计算 K 元素在 766.49 nm 和 769.90 nm 谱线上的信噪比, 通过对比选取 766.49 nm 为土壤 K 元素 LIBS 特征光谱线。用离差标准化(Min-Max Normalization)和统计权重矩阵对 LIBS 试验数据进行分析, 建立 K 元素含量定标曲线, 5 种样品相关系数分别为 0.913、0.917、0.88、0.914 和 0.866。

关键词: 激光诱导击穿光谱; 火焰光度法; 土壤 K 元素含量; 特征谱线; 定标

中图分类号: S24; O433.4

文献标志码: A

Quantitative analysis of potassium in soil using laser induced breakdown spectroscopy and flame photometry

SUN Haifeng¹, CAO Qin², LI Shixin¹, SHANG Junjuan¹, ZHANG Hao¹, ZHANG Wei¹,
YANG Yatao¹, TANG Jihua³, HU Jiandong^{1,3}

(1. College of Mechanical and Electrical Engineering, Henan Agricultural University,
Zhengzhou 450002, China; 2. Luohe Medical College, Luohe 462002, China;
3. State Key Laboratory of Wheat and Maize Crop Science, Zhengzhou 450002, China)

Abstract: This study evaluates the analyzing capability of Laser Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) method for quantification of the element K contents in soil by measuring the soil samples collected from 5 different locations in Luohe city. Flame photometer was used to obtain reference concentrations of K element, and an error of $\pm 5\%$ was obtained from these parallel experiments. Relative standard deviations (RSD) of 0.075%, 0.081%, 0.096%, 0.134%, and 0.47% were obtained in the K concentrations ranging from 9 to 35 $\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ of soil samples from 5 locations. After calculating the signal-to-noise ratios at the spectral lines of 766.49 nm and 769.90 nm with Lorentz fitting method, 766.49 nm was selected as the optimal wavelength for the determination of concentrations of K element. The LIBS experimental data were processed by Min-Max Normalization and the statistical weight matrices. Correspondingly, the calibration curve for the determination of K concentrations in 5 different samples was established with the correlation coeffi-

收稿日期: 2018-08-10

基金项目: 国家自然科学基金项目(31671581); 农业部 948 项目(2015-Z45); 国家重点研发计划项目(2017YFD0801204); 河南省自然科学基金项目(162300410143); 河南省重点研发与推广专项(182102110427)。

作者简介: 孙海峰(1992—), 男, 河南固始人, 硕士研究生, 从事激光光谱分析方面的研究。

通信作者: 胡建东(1965—), 男, 江西新余人, 教授, 博士, 博士生导师。

cients of 0.913, 0.917, 0.88, 0.914, and 0.866, respectively.

Key words: laser induced breakdown spectroscopy; flame photometry; K content in soil; characteristic spectra line; calibration

土壤中氮、磷、钾营养元素含量是衡量土壤肥力的重要指标。化肥施用量直接影响土壤营养元素含量高低,同时也起到调节土壤酸碱度,改善土壤结构,提高作物产量和粮食品质的作用^[1]。为了提高作物产量,一般都通过增施化肥来提升土壤营养元素含量。长期以来,农田氮、磷、钾化肥施用量巨大,钾(K)元素肥料用量不断提高,作物从土壤中吸收K元素的量也逐渐增加,土壤施用钾肥量远远不能维持土壤K元素等营养元素平衡,导致农田K元素含量不平衡状态加剧。因此,提高土壤K元素利用率成为作物增产重要指标之一^[2-4]。另一方面,随着化肥使用量不断增加,导致微量重金属元素富集于土壤中,从而使土壤板结化、土壤重金属污染化和土壤酸碱化,加速土壤营养元素流失,抑制作物生长,造成农业生态环境破坏。余顺慧等^[5]探讨了钾肥对重金属铬胁迫下幼苗生理生化影响及其对生长和品质影响。研究表明,通过使用钾肥可以增加植株耐性,减少植株对重金属吸收。韩科峰等^[6]通过分析硅钙钾镁肥对酸性水稻土壤改良效果,试验结果表明,施用硅钙钾镁肥在改良土壤、提高土壤pH值及提高土壤营养元素含量方面有较好的效果。为了防止土壤过量施用钾肥,改良土壤结构及消除土壤钾元素养分分布不均现象,需要对土壤钾元素进行快速实时监测。随着精准农业的提出,实时监测作物生长过程中对土壤营养元素含量的吸收,已经成为控制化肥施用量及改良土壤结构的必然趋势。土壤有效K含量对作物生长及增产起着举足轻重作用。传统土壤K含量检测及评价常用方法为化学方法,如中性醋酸铵火焰光度法提取土壤有效钾速度快,但浸提量稳定性不足^[7-11];沸硝酸法在提取土壤钾具有一定的效果,但只适用于室内盆栽试验,对大田试验验证较少^[12]。对于作物生长过程中吸收土壤营养元素含量检测中,化学方法检测周期长,过程繁琐,并不能实现实时监测目的。因此,急需一种能够实现实时快速检测土壤营养元素含量的方法。

激光诱导击穿光谱分析技术(Laser Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)作为近几年发展迅速的光学物理检测方法,具有检测速度快、对样品无损伤,并且能够实现多元素同时在线检测分析等

优势。目前,该技术已广泛应用于生态环境、农业发展、食品安全及工业控制等领域。STIPE等^[14]通过量化激光诱导击穿光谱分析,对岩石进行实验获得的K 766.49 nm与K 769.90 nm特征谱线强度,将含有0.025%~3.63% K样品测量在相对标准偏差上提升至0.5%~5.5%。路朝辉等^[15]基于LIBS分析技术对烟叶中金属元素Cu建立定标曲线,Cu元素含量理论低检测限位 $7.72 \mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1}$ 。本文采用LIBS分析技术,结合火焰光度法对不同区域农田土壤钾元素养分含量进行分析,建立含量与特征光谱强度定标曲线,评价不同区域土壤养分含量,为土壤钾元素含量对作物生长过程评价及土壤结构改良提供了一种快速精准养分检测方法。

1 样品采集与制备

样品取自河南省漯河市付庄村作物种植区(图1),取样点分别为:葡萄地(A,施用生物菌肥与常规施肥)、小麦地(B,无施肥)、大蒜地(C,常规施肥)、小麦地(D,常规施肥)和小麦地下5 m深层土(E,空白对照)。对5块作物种植区采用四分法分别进行采样,每块农田采样10组,共计50组样品。样品置于恒温恒湿试验箱(北京雅士林实验设备有限公司,DHS-500)并于恒温恒湿试验箱环境温度 105°C 相对湿度0%烘干2 h,研磨后过100目筛子形成细小颗粒粉末状,每组样品称取5 g,置于压力30 MPa压片机下保持3 min,压制成直径35 mm、厚度4 mm圆柱状样品。质量浓度分别为0.6、1.2、1.8、2.4、3.0 $\text{mg}\cdot\text{L}^{-1}$ 的钾标准样品溶液由国家质量监督检验检疫总局提供。



图1 农田土壤样品取样位置

Fig. 1 The locations of soil samples

2 试验测定方法

2.1 火焰光度法土壤 K 含量测定

为了验证 LIBS 测量钾元素含量的有效性,采用火焰光度法测定土壤钾含量作为参考。当钾盐溶液以雾状喷射至火焰光度的火焰中,受到火焰热量影响,溶液快速干燥,雾状液体中残留钾盐物质中原子或离子被激发,在温度降低后冷却至原始状态。在这个过程中,原子或离子向外辐射能量,而钾元素具有特定辐射波长,光电探测器捕捉辐射强度,通过数模转换电路将光信号传输至计算机,如图 2 所示。辐射强度与钾元素浓度相关,如式(1)表示^[16]。

$$w = f(c, \nu) \quad (1)$$

式中: w 为待测元素的质量分数, c 为待测液中钾质量浓度, ν 为浸提剂体积。

依据国家标准 NY/T 889—2004 对研磨过筛后的土壤样品采用火焰光度法进行钾(K)元素含量测定,钾元素标准溶液如图 3 所示。从图 3 可以看出,钾元素标准溶液平行测定结果相对误差为 $\pm 5\%$ 。表 1 所示 5 个待测土壤样品,每个样品测定 10 次的质量浓度值。

2.2 激光诱导击穿光谱测定

试验系统采用如图 1 所示激光诱导击穿光谱分析系统。该系统由光源、光谱仪、光路转换系统

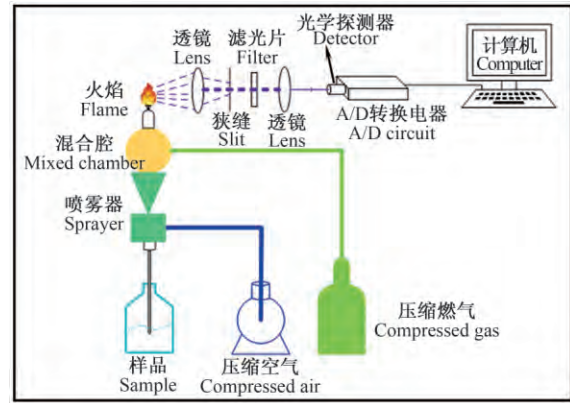


图 2 火焰光度测量 K 元素含量原理图

Fig. 2 The schematic of flame photometry for measuring the contents of K element

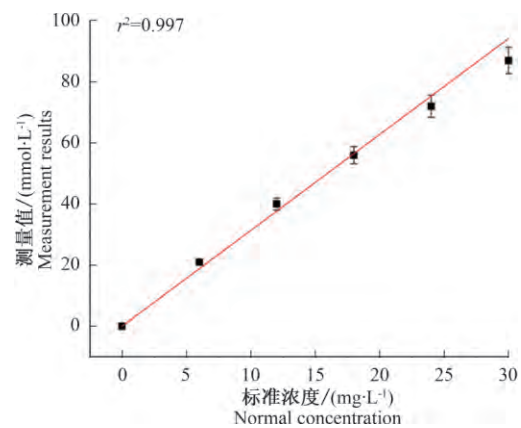


图 3 钾标准溶液误差

Fig. 3 Error analysis of K measurements from standard solutions and soil samples using flame photometry

表 1 火焰光度法测定土壤样品钾元素含量

Table 1 The measurement results of measured potassium concentration in soil samples by flame photometric

样品 Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	平均值 Mean value	RSD
A	10.15	9.11	10.84	11.53	10.49	9.80	10.49	9.11	9.80	11.19	10.251	0.075
B	17.42	17.76	16.73	13.96	16.38	18.46	17.76	17.42	14.65	17.07	16.761	0.081
C	19.84	17.42	19.50	15.00	14.65	18.11	17.07	17.42	16.73	15.69	17.143	0.096
D	12.57	11.88	12.92	12.23	13.61	9.11	9.46	9.46	11.53	12.92	11.569	0.134
E	32.31	33.69	33.00	29.88	29.19	30.92	29.54	29.88	30.57	31.61	31.059	0.047

及计算机等组成。光源为 Big Sky 公司生产的调 Q Nd: YAG 激光器,波长为 1 064 nm,脉冲宽度为 8 ns,能量最高可达 400 mJ,可调重复频率为 1 ~ 20 Hz。激光器发射激光在水平方向上入射反射镜垂直入射透镜中,通过透镜汇聚激光入射至样品表面下 0.5 mm 处。样品与高能激光相互作用产生等离子体,并向四周散射。由光纤探头收集等离子体冷却过程中释放出的等离子体光束,通过由 7 根光纤组成的光收集装置进入光谱仪中。光纤探头

置于水平面成 45° 夹角,高于样品表面 20 mm 正上方处。七通道光纤光谱仪(Ocean Optics, LIBS2500PLUS)内部集成 13 656 像元 CCD 传感器,光谱范围为 198 ~ 980 nm,分辨率为 0.1 nm。收集等离子体冷却释放的能量经过光谱仪将光信号转变成电信号输送至计算机中,显示于 LIBS 光谱分析软件 LIBSMAX(Ocean Optics)中,通过分析软件存储分析光谱数据。

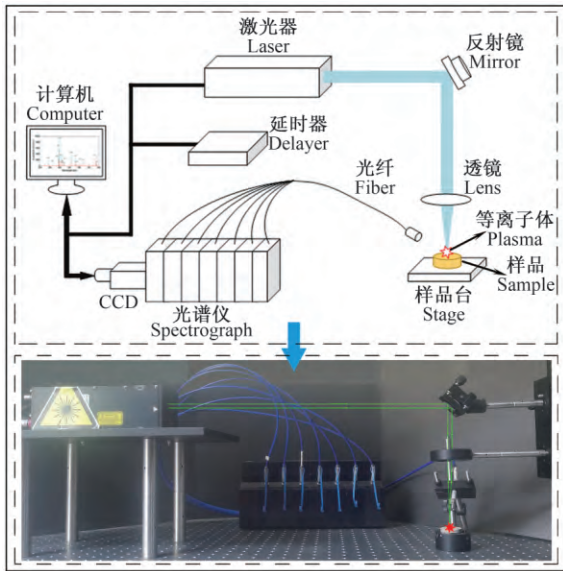


图 4 LIBS 试验测量装置

Fig. 4 Experimental setup for LIBS measurements

3 结果与分析

3.1 特征谱线分析

对 5 组土壤样品进行试验,为降低试验样品表面不均匀及试验过程中外界条件造成的误差,每个样品随机选取 5 个点轰击 20 次,共计 $5 \times 10 \times 20$ 组 LIBS 试验。在 198 ~ 980 nm 波段上获取 LIBS 光谱数据,如图 5a 所示,共计 13 656 个采样点。为降低 LIBS 试验数据基体效应及内外环境噪音等造成的光谱误差,采用中值滤波方法对光谱数据进行平滑处理,并对每一种土壤样品特征光谱进行均值化,如图 5b 所示,K 766.49 nm 和 K 769.90 nm 有较好的峰值表现,相互独立,未出现自吸收现象。

3.2 信噪比分析

结合土壤元素发射谱线,根据美国 NIST 原子发射谱线数据库,土壤特征元素钾元素发射谱线主

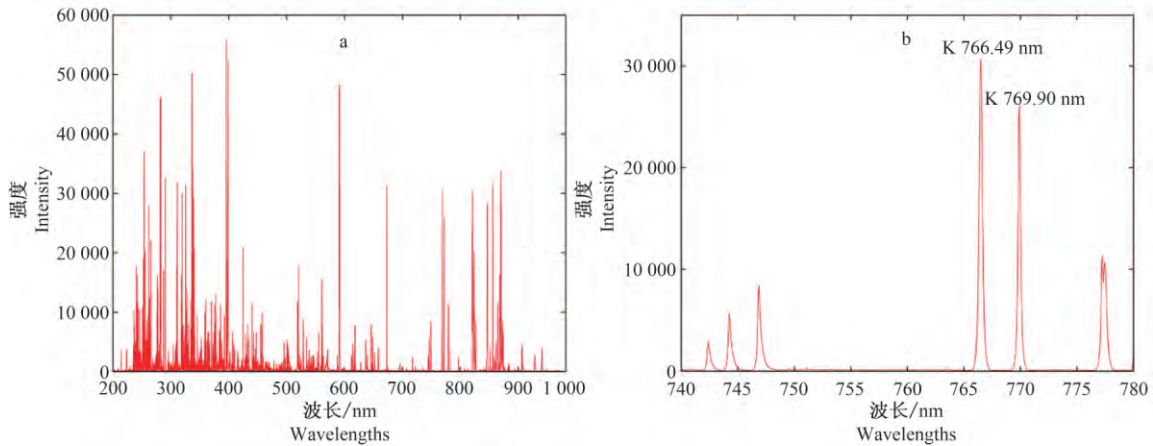


图 5 农田土壤特征元素发射谱线

Fig. 5 The emission spectral of characteristic elements of soil samples

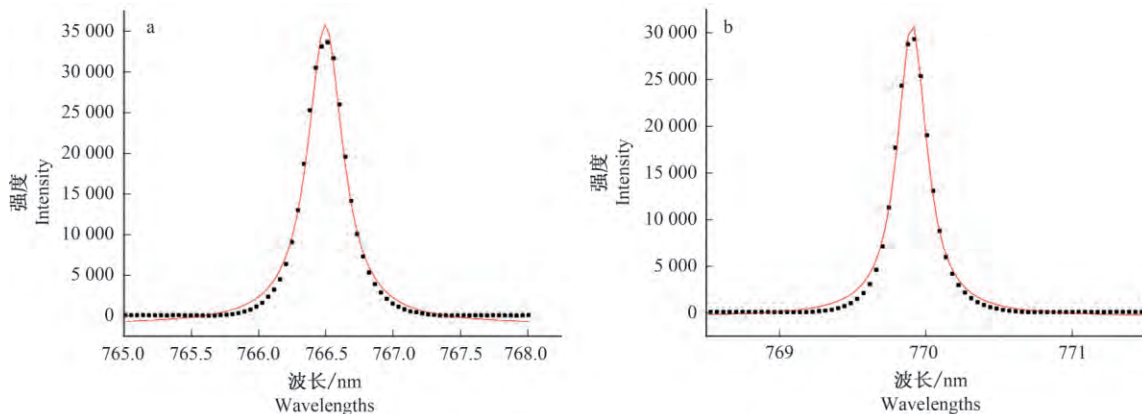


图 6 土壤营养元素 K 766.49 nm(a) 与 K 769.90 nm(b) 谱线洛伦兹拟合

Fig. 6 The Lorentz fitting curve of nutrient element K in 766.49 nm(a) and 769.90 nm(b)

要集中在 400 ~ 500 nm, 700 ~ 800 nm 之间,由于 K 404.721 nm 发射谱线强度微弱,而 K 766.49 nm 和 K 769.90 nm 发射谱线均未出现自吸收现象,且

两者之间发射谱线位置较远。

为了获取评价土壤营养元素钾含量最佳特征谱线,对 K 766.49 nm 和 K 769.90 nm 特征谱线进

行信噪比分析,通过信噪比大小评价特征谱线稳定性及可行性。图6分别为K 766.49 nm和769.90 nm的洛伦兹拟合曲线,利用洛伦兹拟合谱线计算两者信噪比,信噪比为有效光信号强度面积与有效噪声强度面积的比值,如式(2)所示。

$$SNR = \frac{A_I - A_n}{A_n} \quad (2)$$

式中:SNR为信噪比, A_I 为光信号强度面积, A_n 为噪声信号面积。

由图6中洛伦兹拟合曲线方程式(3)可求得特征谱线各位置强度 y_1 。

$$y_1 = y_0 + (2a/\pi) \cdot \frac{B}{4(x - x_c)^2 + B^2} \quad (3)$$

式中: y_0 为光谱强度补偿常数, a 为拟合谱线面积, B 为谱线宽度, x_c 为光谱峰值位置。分别选取波长765.762~767.2606 nm和769.27~770.78 nm作为计算两者信噪比的范围波长,得谱线信号强度面积分别为13 785.71、9 524.14。

光谱噪声均值与所取谱线范围宽度乘积可求得噪声信号面积 I_n ,即 $I_n = N_{\text{mean}} \times L_w$ 。其中, N_{mean} 为噪声信号均值, L_w 为波长范围宽度。根据式(3)可知,噪声信号均值为光谱强度补偿常数的绝对值,分别为1 442.96、1 278.64,则噪声信号面积分别为2 164.44、1 917.96。将结果带入式(2)中,可得到SNR分别为5.40和3.96,则K 766.49 nm特征谱线信噪比比K 769.90 nm特征谱线稳定,且769.90 nm特征元素K位于土壤Si 768.027 nm元素发射谱线位置较为重叠,为避免对试验数据分析的准确性及可行性的影响,所以本研究选择K 766.49 nm为分析对象。

3.3 定标曲线及分析

获取50个样品均值光谱数据,以样品中K元素浓度为横坐标,K 766.49 nm发射谱线强度为纵坐标,分别对5组试验样品建立定标曲线。根据光谱定量分析理论把土壤定标曲线中的特征谱线强度 I 定义为一个激发态原子或离子在均匀光学等离子体中从状态 j 跃迁到 i 释放出的能量的总和,由公式(4)表达^[15]。

$$I = hf_{ji}A_{ji}N_j \quad (4)$$

式中: h 为普朗克常数 6.626×10^{-34} , f_{ji} 为原子或离子从状态 j 跃迁至状态 i 的频率, A_{ji} 为爱因斯坦系数, N_j 为原子或离子 j 状态的数量。

假设激光诱导击穿等离子体处于局部热力学平衡(Local thermodynamic equilibrium, LTE),则位于能级 j 的原子或离子的数量密度与稳定状态原

子或离子数量密度有关,由玻尔兹曼方程计算,如式(5)^[16]。

$$N_j = Ng_j Q^{-1} \exp\left(-\frac{E_j}{KT}\right) \quad (5)$$

式中: N 为受激发原子或离子数量, g_j 与 E_j 分别为统计权重和能级 j 的能量, Q 为相关配分函数, K 为玻尔兹曼常数 $1.3806 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$, T 为等离子体电子绝对温度。

根据公式(4)与(5)可以得出:

$$I = hv_{ji}A_{ji}Ng_j Q^{-1} \exp\left(-\frac{E_j}{KT}\right) \quad (6)$$

根据式(6),能够确定相关元素从激发态 i 降至常态 j 向外释放的能量 I ,并能够根据光谱强度计算受激发的原子或离子数量,但不能由式(6)直观推导出相关元素光谱强度与该元素浓度之间关系。因此,根据试验原理及线性关系求得光谱强度与相关元素浓度关系,如光谱定量分析Lomakin-Scheibe公式^[17]: $I = aC^b$,进行线性拟合得到5种土壤特征元素K元素含量的定标曲线,如图7所示,通过定标曲线,由LIBS的光谱强度就可以得到土壤中的K元素的含量。公式中, I 为发射光谱强度, a 为常数,根据外界试验条件及试验系统而定, C 为元素质量浓度, b 为自吸收系数。

图7(A1, B1, C1, D1, E1)为5块农田土壤10组样品土壤特征光谱强度均值与火焰光度计钾元素浓度的定标曲线。由图7可知,样品1特征光谱强度与K元素浓度拟合曲线相关性较强,其他土壤样品相关性相对较弱,相关系数分别为0.714、0.626、0.618、0.697、0.777。测量结果在一定程度上受LIBS试验系统和火焰光度计影响。从本研究采集的土样激光诱导击穿光谱定量分析来看,由于试验样品钾元素含量不高($9 \sim 35 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$),LIBS特征光谱信噪比低,基体效应明显。

为了消除基体效应等因素对试验结果影响,采用对试验特征光谱强度进行相应的数据处理。利用离差标准化(Min-Max Normalization)对测量结果进行归一化,使最终数据向量落在[0, 1]区间内。结合权重统计方法,计算每块土壤的每组特征光谱数据所占比例,求得最终特征光谱强度均值,再与土壤特征元素质量浓度质量建立定标曲线,如图7(A2, B2, C2, D2, E2)相关系数分别为0.913、0.917、0.880、0.914、0.866。由图7可知,通过归一化及权重统计方法,拟合曲线线性相关性提高10%~20%。其中,小麦地(B)、大蒜地(C)、小麦地(D)当钾元素质量浓度较高时,拟合曲线线性相关性较好。

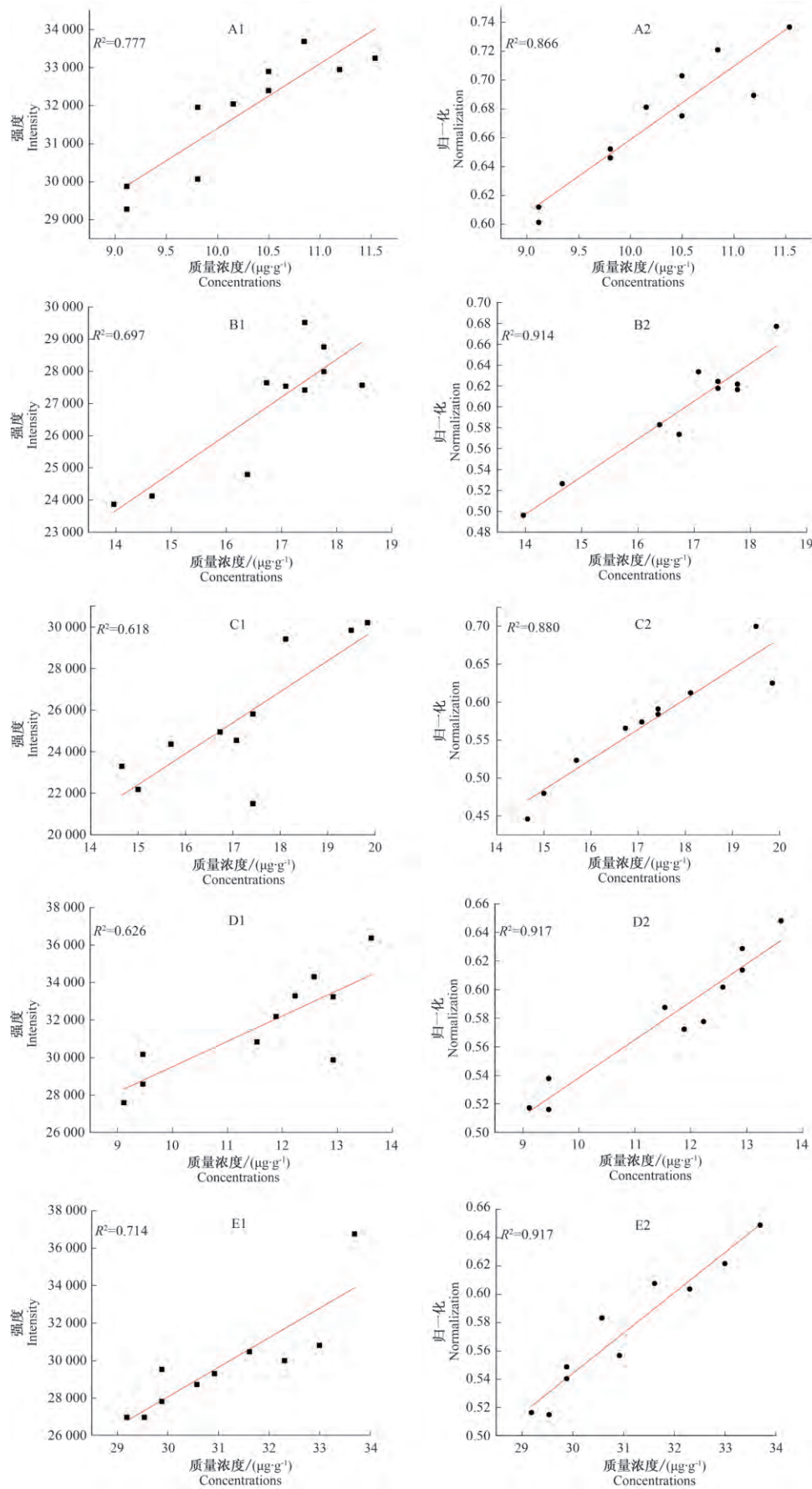


图 7 土壤钾元素质量浓度与光谱强度拟合曲线

Fig. 7 The fitting curve established by using the concentrations and spectral intensities of K element in soil

4 结论

采用激光诱导击穿光谱分析技术结合火焰光度计法针对农田土壤钾元素含量进行定量分析。由于激发条件及试剂量之间存在差异,火焰光度计法对钾元素标准溶液测定获得的允许误差范围为 $-5\% \sim +5\%$ 。对农田土壤 LIBS 特征光谱进行分析,光谱数据经中值滤波及均值处理,提高了谱线可视化,降低基体效应,减弱自吸收现象。论文对 $K 766.49 \text{ nm}$ 与 $K 769.90 \text{ nm}$ 特征谱线信噪比进行了对比分析, $K 766.49 \text{ nm}$ 谱线信噪比不仅大于 $K 769.90 \text{ nm}$ 特征谱线信噪比,而且土壤中较为活跃的硅元素在谱线 769.90 nm 处与钾元素激发特性较为重叠。因此,选取 $K 766.49 \text{ nm}$ 为土壤钾元素养分特征光谱波长。根据激光诱导击穿光谱检测原理,建立了特征光谱强度与土壤钾元素浓度的拟合曲线。但由于基体效应、光谱信噪比及实验环境等因素影响,导致实验结果与钾元素浓度拟合曲线相关性相对较低。为了降低基体效应,提高实验结果重复性,采用离差标准化和权重统计方法对测量结果进行处理,经过算法处理后的拟合曲线线性相关系数提高 $10\% \sim 20\%$ 。

参考文献:

- [1] 王天乐,卫智军,闫瑞瑞,等.氮、磷、钾不同施肥配比对土壤养分的影响[J].北方园艺,2017(23):147-154.
- [2] 张春,郭涛,杨济妮,等.不同耕作方式对土壤钾素容量和强度关系的影响[J].山地农业生物学报,2014,33(6):21-27.
- [3] KERING M K, BUTLER T J, BIERMACHER J T, et al. Effect of potassium and nitrogen fertilizer on switchgrass productivity and nutrient removal rates under two harvest systems on a low potassium soil[J]. Bioenergy Research, 2013, 6(1):329-335.
- [4] 杜彩艳,杜建磊,包立,等.不同施钾水平对土壤速效钾含量和三七养分吸收及产量的影响[J].中国土壤与肥料,2017(6):105-112.
- [5] 余顺慧,蒙明珠,潘杰.氮肥和钾肥对铬污染土壤延胡索幼苗生长及品质的影响[J].西南师范大学学报(自然科学版),2017,42(10):61-68.
- [6] 韩科峰,陈余平,胡铁军,等.硅钙钾镁肥对浙江省酸性水稻土壤的改良效果[J].浙江农业学报,2018,30(01):117-122.
- [7] 黄丽,范兴科.磷肥和钾肥不同配施方式对其养分在土壤中迁移的影响[J].水土保持学报,2018,32(2):184-190.
- [8] 张洋洋,鲁剑巍,王箐,等.不同提取方法测定的土壤钾的有效性比较研究[J].土壤学报,2014,51(3):600-608.
- [9] 董合林,李鹏程,刘敬然,等.钾肥用量对麦棉两熟制作物产量和钾肥利用率的影响[J].植物营养与肥料学报,2015,21(5):1159-1168.
- [10] 王火焰,朱树国,周健民,等.常规方法准确测定土壤有效钾素变化可能性的探讨[J].土壤通报,2006,37(5):954-960.
- [11] 谢建昌.钾与中国农业[M].南京:河海大学出版社,2000.
- [12] WANG H Y, SUN H X, ZHOU J M, et al. Evaluating plant-available potassium in different soils using a modified sodium tetraphenylboron method[J]. Soil Science, 2010, 175(11):544-551.
- [13] STIPE C B, GUEVARA E, BROWN J, et al. Quantitative laser-induced breakdown spectroscopy of potassium for in-situ geochronology on Mars[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 70:45-50.
- [14] 路朝辉,陈睿鹏,马刘正,等.激光诱导击穿光谱烟叶Cu谱线等离子体参数及定量分析[J].光谱学与光谱分析,2017,37(10):3214-3219.
- [15] MOHAMED W, TAWFIK Y. Calibration free laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) identification of seawater salinity[J]. Optica Applicata, 2007, 37(1/2):5-19.
- [16] 孙晓晖,炊白白,王顺,等.激光诱导击穿光谱定量分析土壤中Cu的研究[J].河南农业大学学报,2014,48(6):770-773.

(责任编辑:蒋国良)