

土壤重金属LIBS信号增强调控 与快速检测方法研究

班级：机化162
汇报人：陆祥宇
指导老师：余克强

目录

0. 引言
1. 制样及实验平台
2. LIBS光谱数据处理与分析
3. 土壤样片批量检测平台方案
4. 结论与展望

0. 引言

0.1 背景

农田土壤中Cd污染严重，需要快速、精确的检测技术对农田Cd污染进行管控；

0.2 激光诱导击穿光谱(LIBS)

基于高能激光烧蚀的原子发散光谱技术；
能实现多种痕量元素的快速检测，且制样简单、检测无污染，广泛用于各场景元素检测；

0.3 现存问题

由于仪器噪声、等离子体基体效应等原因，传统LIBS光谱检测灵敏度、精度低，需增强信号来提高检测重复性及系统性能，才能够满足实际使用需求；另外LIBS实验自动化程度低，批量检测平台有待完善；

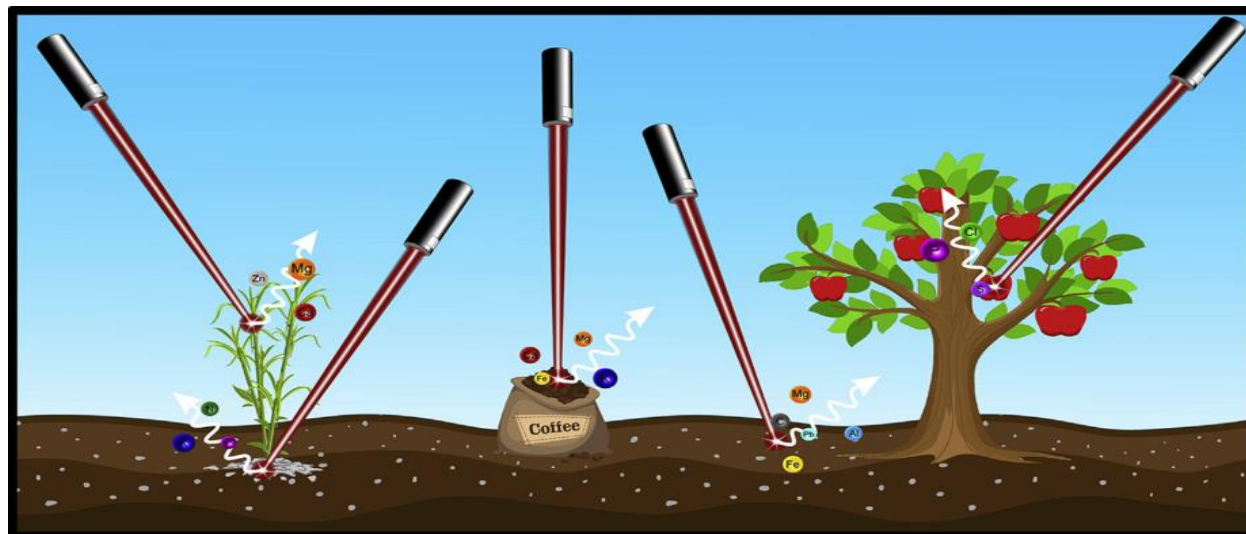


图0-1 LIBS技术在农业中的应用

传统检测方法	原理	评价
原子吸收光谱法(AAS)	利用物质所产生的原子蒸气对谱线的吸收能力进行定量分析	检出限低、灵敏度高，不能多元素同时测定
电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)	利用电感耦合等离子体使样品气化，将待测金属分离出来，然后进入质谱进行测定	灵敏度高、样品处理简单，对环境条件要求高
电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)	用高频感应电流产生的高温将反应气加热、电离，再利用重金属元素发出的特征谱线进行测定	灵敏度高、准确性好，检测过程复杂、周期长

0. 引言

0.4 增强方法

LIBS中常用增强方法有双脉冲增强、空间约束增强、环境气体增强等；基于环境气体的增强技术效果较好，其中Ar气应用最多；

0.5 本研究内容

制备10-Cd浓度梯度土壤样本，在Ar气和空气环境下分别进行LIBS实验，通过参数对比验证Ar气环境对土壤Cd元素LIBS信号的增强效果；

建立并对比Ar气和空气环境下LIBS光谱和样本Cd浓度的量化模型；

此外针对土壤样本检测设计一种土样LIBS批量检测平台的方案。

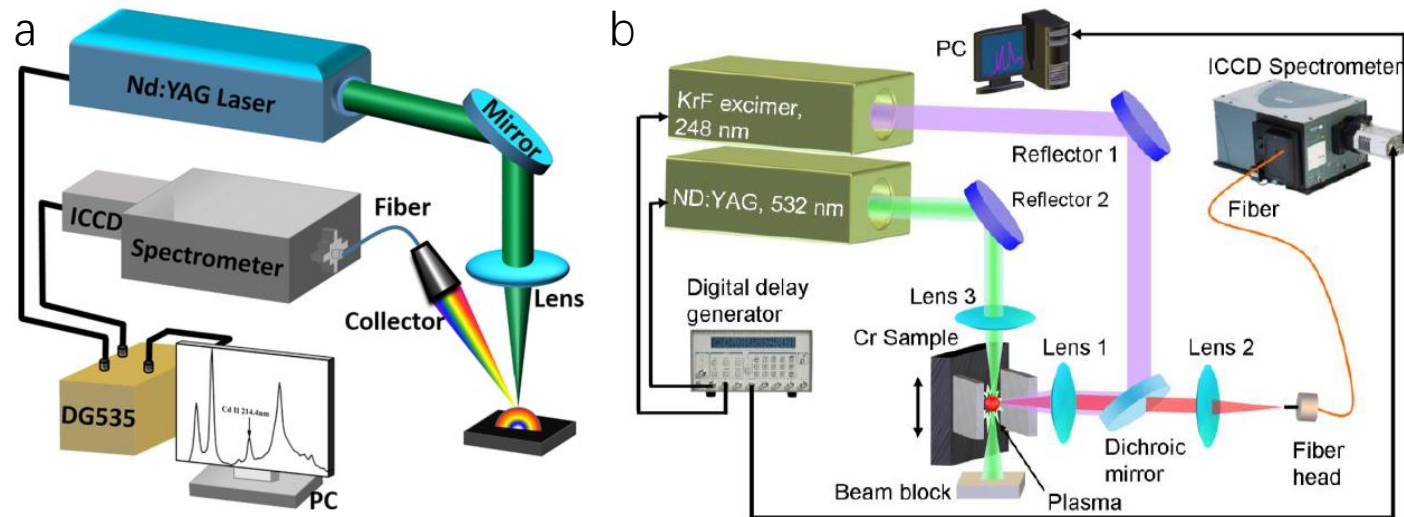


图0-2 a. 传统LIBS检测系统组成； b. 双脉冲空间约束增强

已有研究	方法	结论
陈凯, 陆继东, 李俊彦. 钢液中多元素的LIBS实时定量分析[J]	使用氩气 (Ar) 作为保护气, 采用 LIBS 定量检测钢液中的 Mn 和 Si 元素	氩气能够防止钢液表面氧化, 增强等离子体信号, 降低元素检出限。
Kim C K, In J H, Lee S H, et al. Influence of Ar buffer gas on the LIBS signal of thin CIGS films[J].	使用流速为25 L/min的 Ar 气检测硒 (Se) 元素的信号增强效果	Se I 196.090 nm光谱强度提高了3倍左右, 相对标准偏差 (RSD) 降低了0.01(0.045下降至0.035)。
Sarkar A, Mishra R, Kaushik C, et al. Analysis of barium borosilicate glass matrix for uranium determination by using ns-IR-LIBS in air and Ar atmosphere	使用流速为6 L/min的 Ar 气探究 LIBS 对铀 (U) 元素的信号增强效果	相比于空气环境, 使用氩气时光谱强度提升了5倍左右

1. 制样及实验平台

2. 光谱数据处理与分析

3. 批量检测平台方案

4. 结论与展望

1.1 样本制备

向国标物质(GBW07455)土壤中加入不同浓度的CdCl₂溶液, 得到10-Cd浓度梯度的土样共100片, 每浓度5片分别用于Ar气和空气下实验;



10 Mpa
60 S

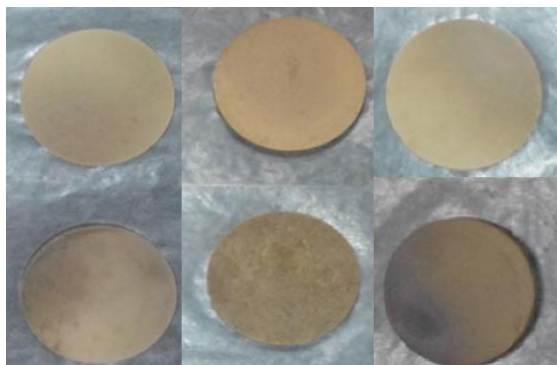
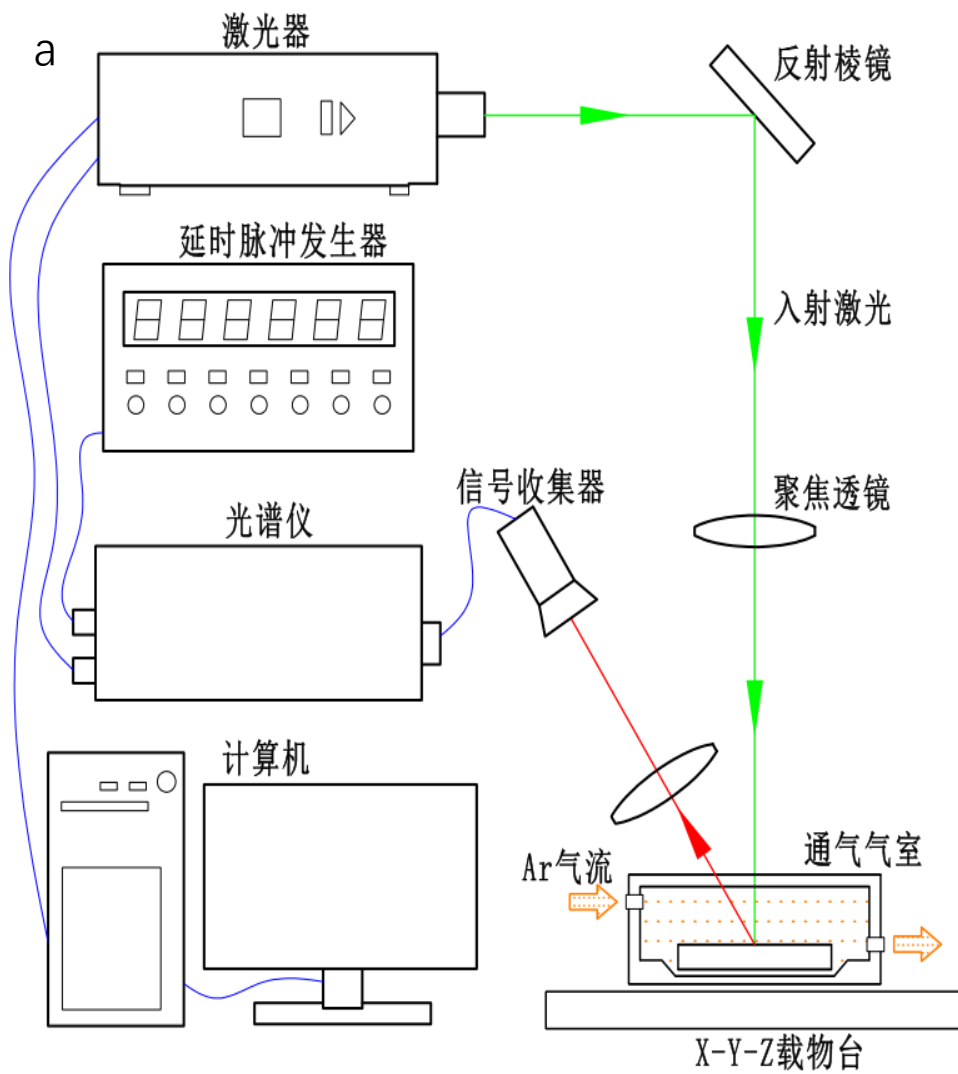


图2-1 LIBS系统结构及组成

1.2 实验平台



Vlite-200 型双脉冲Q纳秒激光器;
SR-500i型光栅光谱仪;

Istar-DH340 型 I-CCD相机;

DG645 型数字延时脉冲发生器;

石英玻璃密闭样品气室如下:

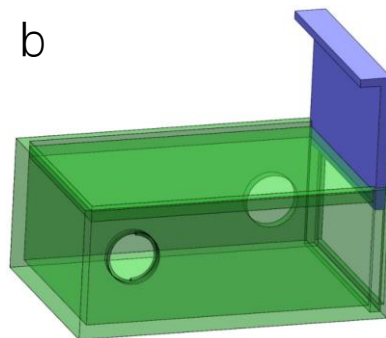


图2-2 a. LIBS系统结构及组成; b. 密闭样品气室

2.1 预处理及归一化

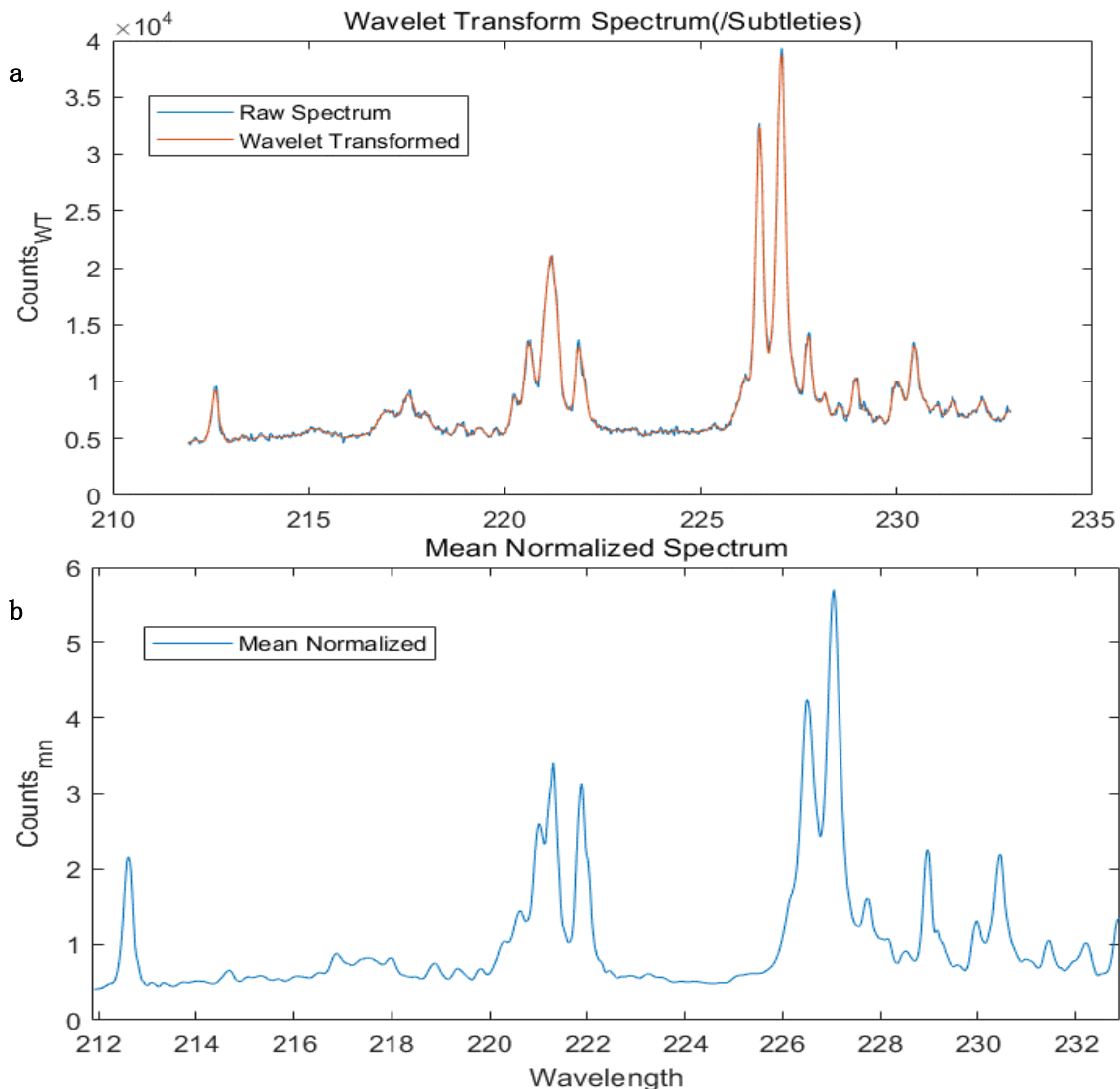


图2-3 LIBS原始及小波变换后谱线 (a) 及均值归一化 (b) 对比图

2.2 Ar气及空气环境LIBS光谱对比

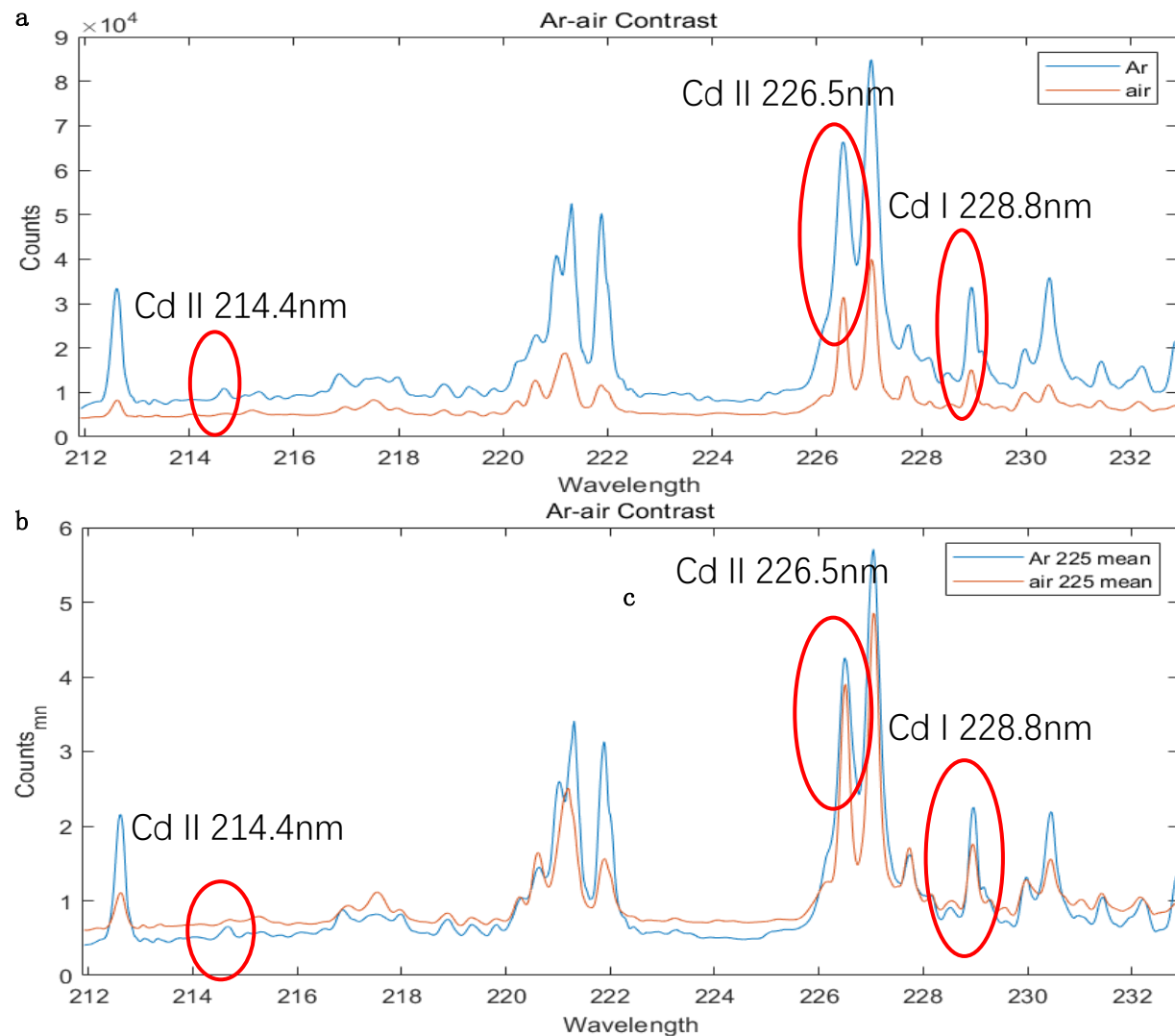


图2-4 a: 原数据空气-Ar气LIBS光谱对比; b: 空气-Ar气环境归一化 LIBS光谱对比;

2.2 Ar气及空气环境LIBS光谱参数

表2-1 空气和Ar气环境下Cd特征波段光谱评估参数对比

评估参数	214.4nm		226.5nm		228.8nm	
	空气	Ar气	空气	Ar气	空气	Ar气
RSD	0.040	0.047	0.078	0.043	0.058	0.092
Background	0.661	0.487	0.734	0.547	0.929	0.798
SBR(Db)	1.101	1.232	5.162	8.069	1.632	2.327
Noise	0.018	0.025	0.022	0.047	0.053	0.075
SNR(Db)	3.932	4.589	140.912	83.073	11.340	14.390

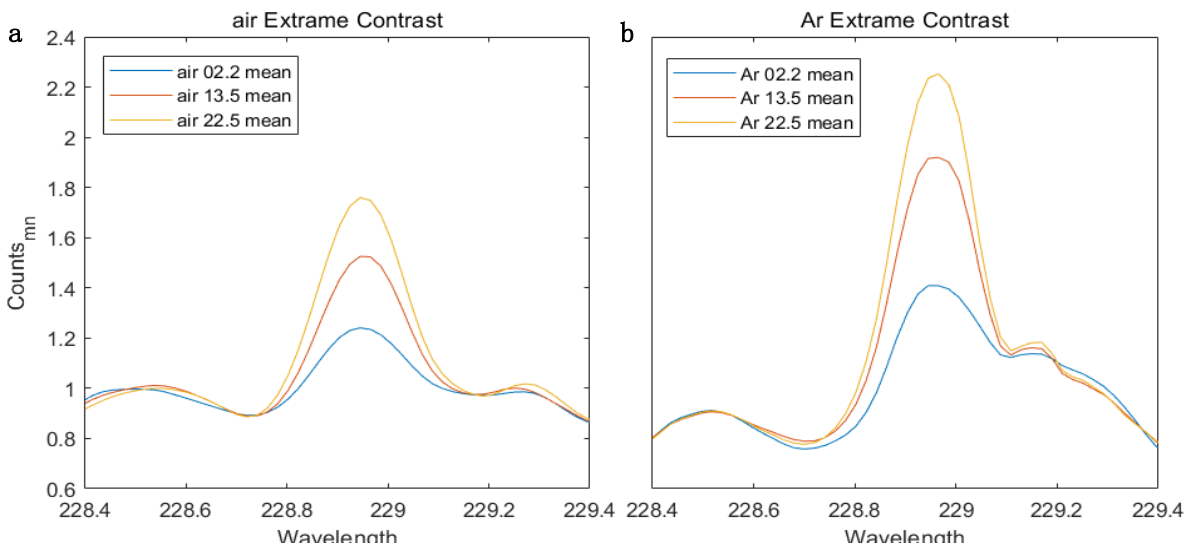


图2-5 空气(a)及Ar气(b)环境多Cd浓度Cd I 228.8nm谱线对比

2.3 PCA压缩数据

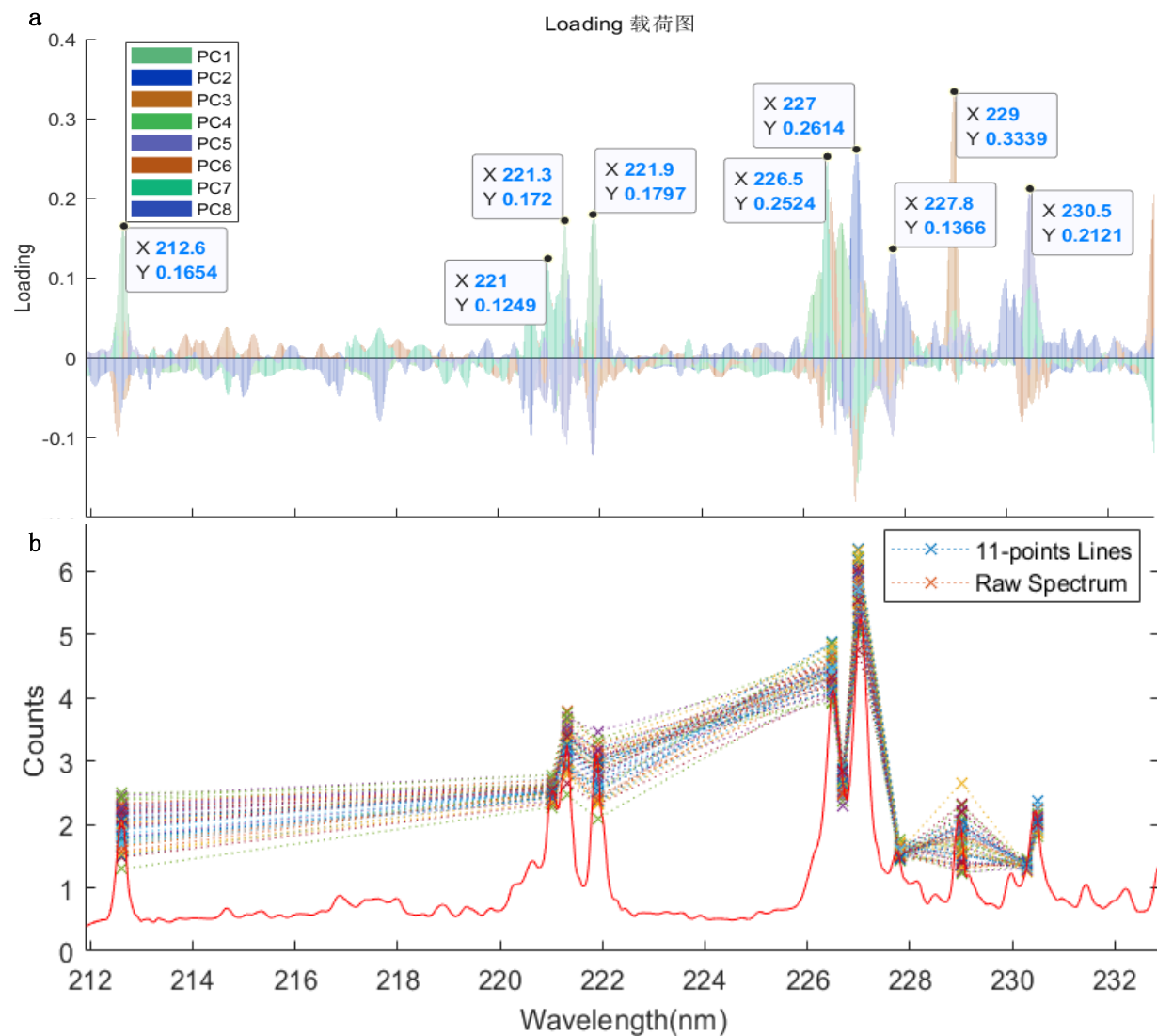


图2-6 a: PCA前8主成分联合载荷图; b: 11点特征波长光谱图

2.4 PLSR回归建模

表3-2 PCA数据集对比原光谱PLSR模型性能评估

PLSR建模参数	11-PCA		1024-原波段	
	空气	Ar气	空气	Ar气
隐变量数量	10	9	4	6
$RMSE_{train}$	0.246	0.225	0.145	0.083
R^2_{train}	0.780	0.822	0.933	0.979
$RMSE_{test}$	0.201	0.122	0.179	0.091
R^2_{test}	0.500	0.584	0.810	0.889

2.5 BPNN回归建模

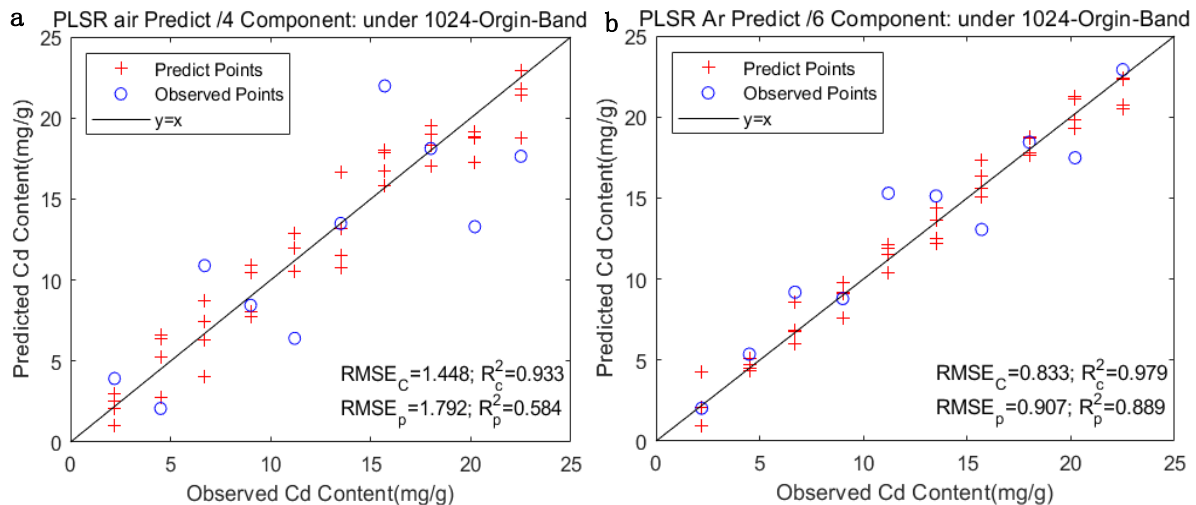
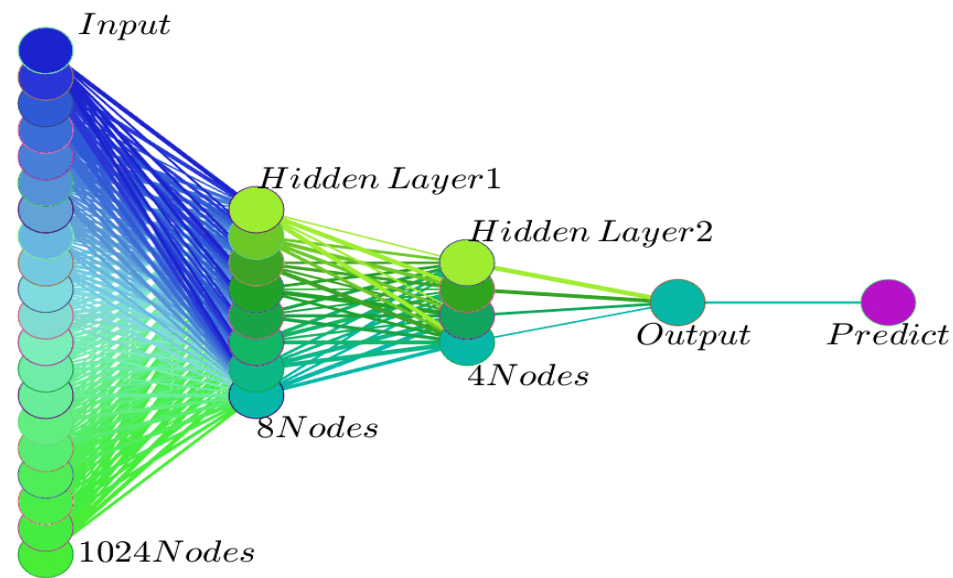


图2-7 空气(a)及Ar气(b)环境 全波段预测-观测值对比

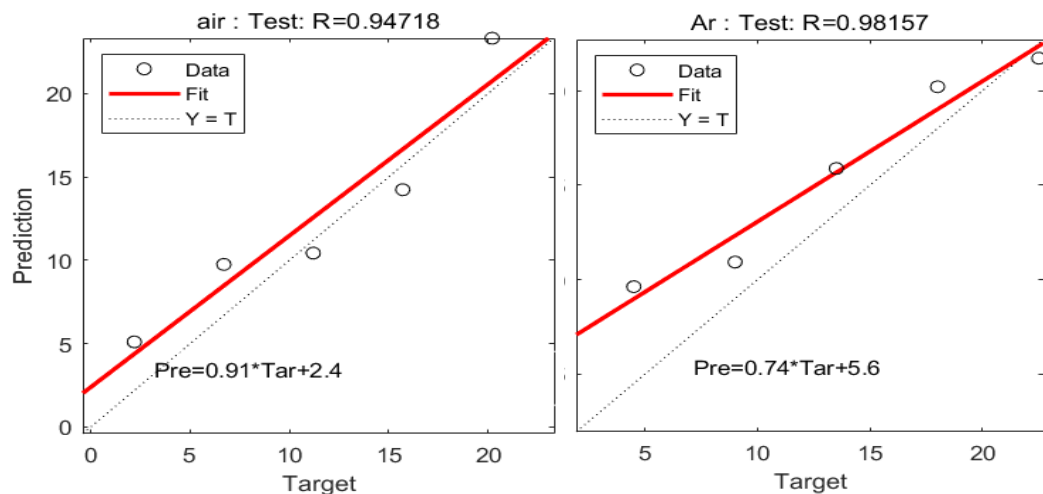


图2-8 a: 双隐层BP神经网络结构图; b: 预测集 目标-预测值对比

1.制样及实验平台 2.光谱数据处理与分析 3.批量检测平台方案 4.结论与展望

3.1 布局及工作流程

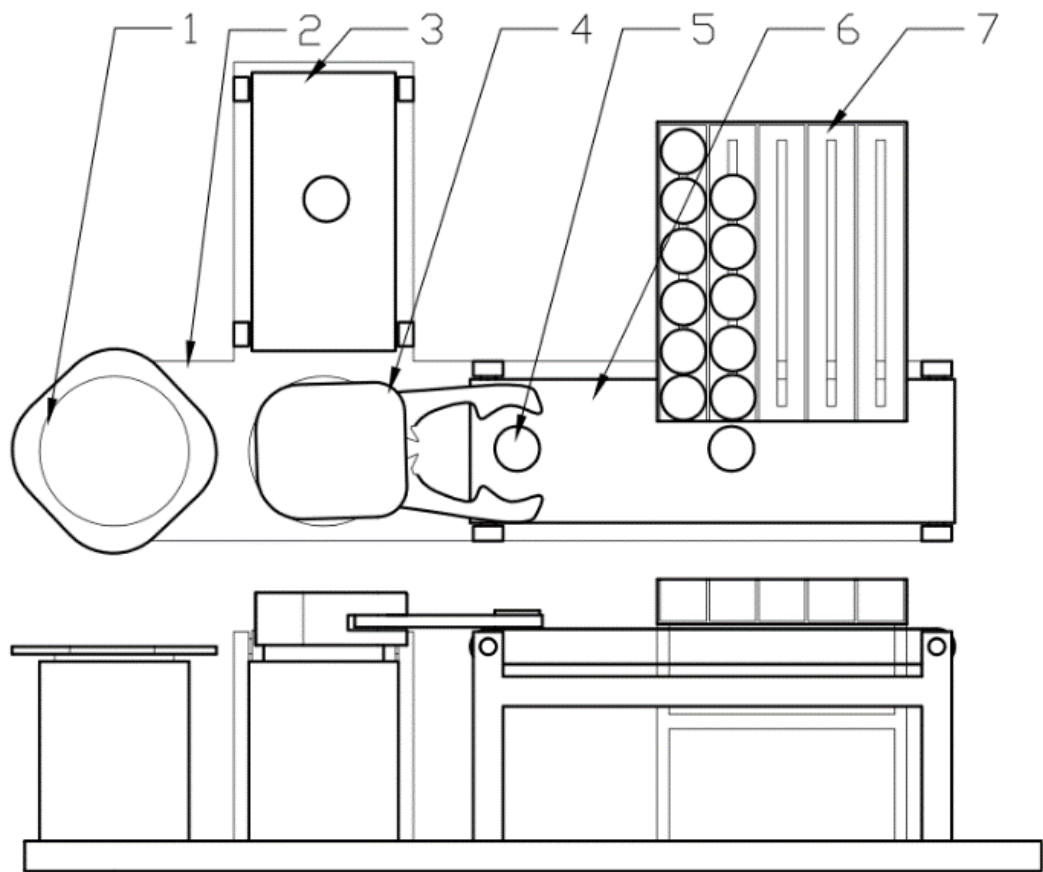


图3-1 批量检测平台结构组成：1.ω/Z样品台，2.平台底座，3.输出传送带，4.旋转夹爪台，5.样本片，6.输入传送带，7.待测样本滑道

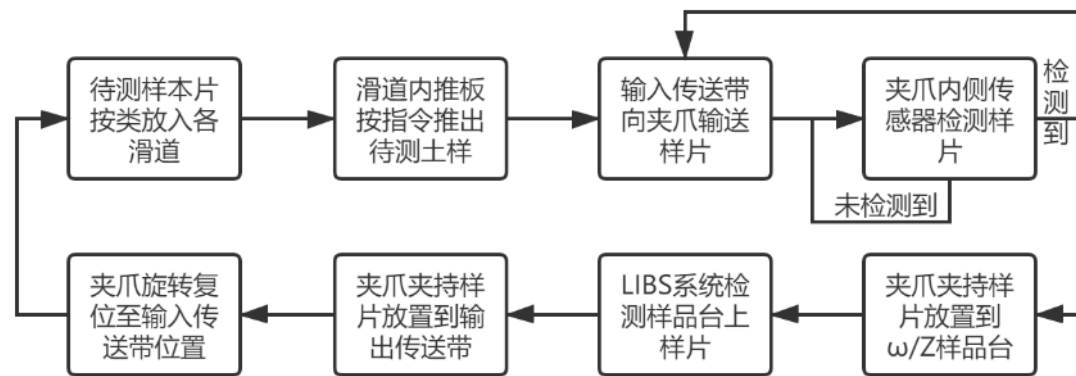


图3-2 LIBS批量检测平台工作流程图

3.2 关键部件三维细节

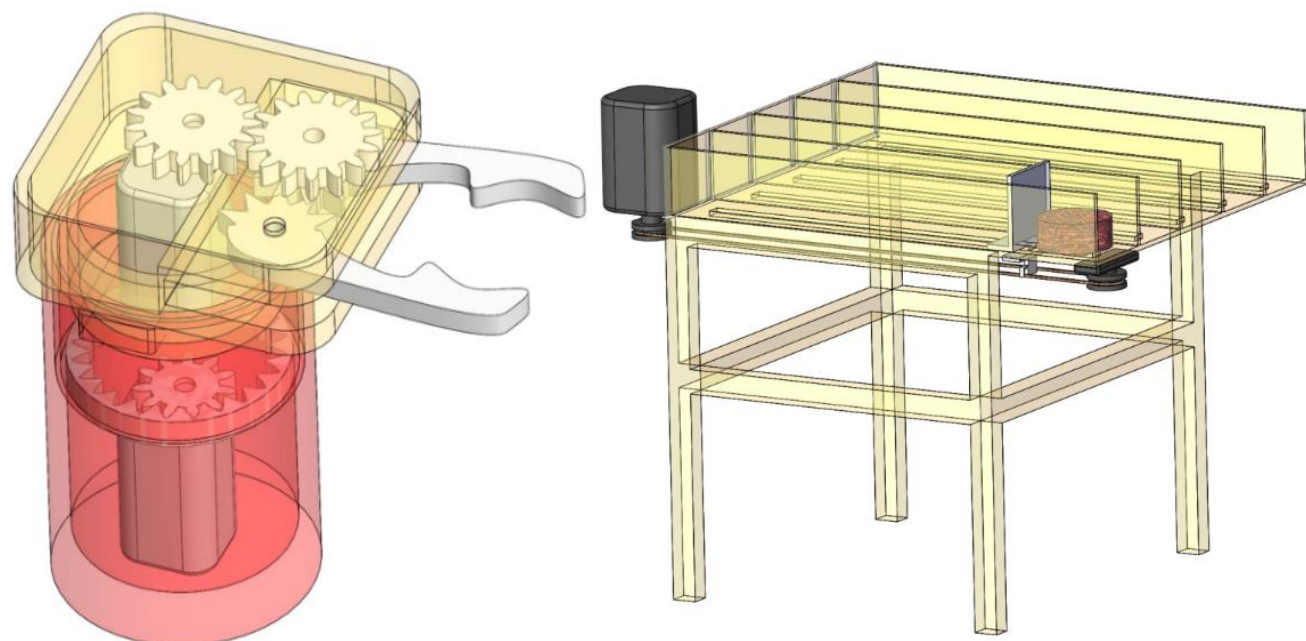
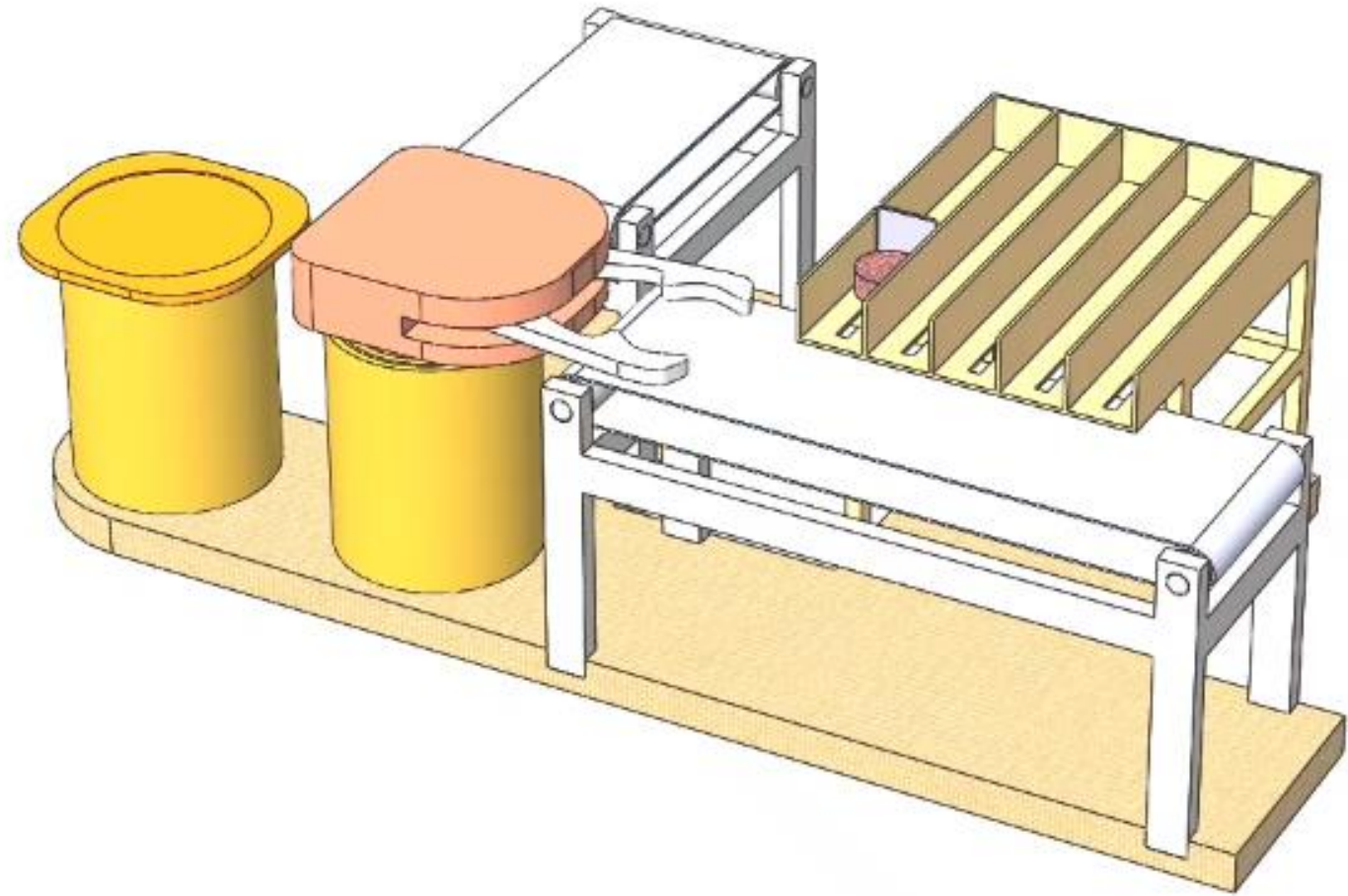


图3-3 a: 旋转夹爪头三维细节图； b: 待测样本滑道三维细节图



1.制样及实验平台 2.光谱数据处理与分析 3.批量检测平台方案 4.结论与展望

4.1 结论与展望

结论

相比于空气，Ar气环境能够增强LIBS信号，降低误差，提高定量回归模型的性能；

使用原光谱及双隐层BP神经网络对LIBS光谱-土壤Cd元素含量进行回归拟合，能够获得良好量化分析效果；

土壤LIBS批量检测平台理论上能够实现，并提高LIBS检测的自动化程度。

展望

LIBS在农业中的应用日渐广泛，从土壤到作物再到食品，因此针对不同目标探寻更优的实验设计和建模方法仍值得研究；

现阶段大部分LIBS实验自动化程度低，开发出或优化能够自动或批量检测的LIBS平台具有现实意义。

4.2 致谢

大学四年是由青涩走向成熟的一段时间，能够在西北农林科技大学度过这段时间我深感荣幸。大学这几年我经历了很多，成长了许多，也感悟了很多，大学以毕业设计而结尾将是最后一段美好的青春回忆。

在毕业前的最后一段时间里，能够顺利完成毕业论文，首先要感谢一年里余克强老师在学业上的悉心教导和生活上的热情帮助。新冠疫情这段时间在家中推进论文进度，父母和姐姐都给予了极大的支持，我非常感激他们。

此外感谢在完成毕设的日日夜夜中一起努力的宿舍同学们，有他们的陪伴和帮助，大学的最后一段时光才会在记忆中闪闪发光永不褪色。