

# 复混肥中磷元素的激光诱导击穿光谱多元线性定量分析

沙文<sup>1,3</sup>, 李江涛<sup>1</sup>, 鲁翠萍<sup>2\*</sup>, 郑春厚<sup>3</sup>

1. 安徽大学电气工程与自动化学院, 安徽合肥 230601
2. 中国科学院合肥智能机械研究所先进感知与智能系统研究室, 安徽合肥 230031
3. 安徽大学计算机科学与技术学院, 安徽合肥 230601

**摘要** 复混肥成分的快速、原位检测对化肥的生产过程、产品质量控制具有重要的意义。在化肥企业生产中, 实验室进行分析, 检测时间长, 无法实现线上检测。与复混肥成分现有检测方法相比, 激光诱导击穿光谱(LIBS)检测时间只需几分钟、一次测量可完成复混肥成分检测、几乎无需样品预处理, 将该技术用于复混肥成分快速、现场检测非常合适。搭建 LIBS 系统, 激光器(100 mJ, 1 064 nm, 1 Hz)输出的激光束经 45°反射镜由水平转为垂直方向, 经焦距为 40 mm 的透镜聚焦至旋转台上的复混肥样品表面, 产生激光等离子体。激光器的调 Q 信号控制光纤光谱仪(Avantest, 195~500 nm)采集信号, 设置光谱延迟时间为 1.28  $\mu$ s, 采集时间为 1.05 ms, 最终获取复混肥样品 LIBS 光谱。20 个复混肥样品由安徽徽隆集团提供, 磷元素的参考值由企业采用国家标准方法测量。将复混肥样品粉碎过筛取 3 g, 采用压片机在 8 MPa 下压制成形。实验中, 使用小型风扇吹扫复混肥样品表面, 形成稳定气流, 每个样品重复测量 10 次, 每次测量平均 20 个脉冲, 以减小样品不均匀性。其中, 15 个样品用于定标回归模型的建立, 五个样品用于检验定标模型的适用性。复混肥是一种成分复杂的混合物, 其中氮、磷、钾均以化合物存在。传统的 LIBS 定量方法是基于待测元素单条谱线强度, 未考虑其他元素影响, 降低了定量结果的准确性。将 LIBS 技术和多元线性回归法结合用于分析复混肥中磷元素浓度。选取磷元素的三条特征谱线即 213.6, 214.9 和 215.4 nm。磷矿中硅元素含量基本不变, 且硅元素在磷的谱线附近存在多条谱线, 如 212.4, 220.8, 221.1 和 221.7 nm。分别采用一元、二元、三元和四元线性回归法建立校准曲线。结果表明, 采用 P I : 214.9 nm 谱线强度作自变量建立一元线性回归, LIBS 预测值与参考浓度的相关系数仅为 0.083, 无法满足磷元素的定量分析要求。当采用 P I : 214.9 nm 谱线强度和三条特征谱线之和(P I : 213.6, 214.9 和 215.4 nm)作自变量建立二元线性回归拟合时, 相关系数提高到 0.856, 平均绝对误差由 1.32%减小到 0.16%。在二元线性回归中引入 Si I : 212.4 nm 谱线强度, 建立三元线性回归, 相关系数为 0.869。为进一步提高磷元素浓度测量的准确性, 建立四元线性回归方程, 将 Si I : 212.4, 220.8, 221.1 和 221.7 nm 谱线强度之和作为自变量加入三元线性回归, 相关系数提高到 0.980, 且 15 个定标样品的相对误差范围为 0.06%~1.31%, 而验证样品为 0.13%~1.26%, 这说明采用四元线性回归定标法可提高复混肥中磷元素浓度测量的准确性。

**关键词** 复混肥; 磷; 激光诱导击穿光谱; 多元线性定标

**中图分类号:** O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2019)06-1958-07

## 引言

复混肥是以矿物、空气和水为原料, 经化学反应及机械加工而成的肥料。农作物生长过程中必须吸收一定的营养元素, 通过合理施用复混肥, 可促进农作物快速生长。我国农

业上每年消耗大量的肥料, 肥料产品的质量检验非常重要。(1)复混肥在贮存、运输和使用过程中, 应避免包装混淆, 因此必须了解复混肥的品种和成分;(2)假冒伪劣复混肥对农业的危害极大, 施用该种复混肥会耽误农作物的生长发育, 甚至导致农作物的死亡;(3)复混肥的正确施用能够促进作物的生长, 相反, 如果不正当的施用则会造成不良的后果,

收稿日期: 2018-04-13, 修订日期: 2018-08-29

基金项目: 国家自然科学基金项目(61505001), 中国科学院 STS 项目(KFJ-SW-STS-144)资助

作者简介: 沙文, 1982 年生, 安徽大学电气工程与自动化学院副教授 e-mail: ahu001@163.com

\* 通讯联系人 e-mail: cplu@iim.ac.cn

甚至作物不生长并且对土质的营养含量起到破坏的作用。现阶段,复混肥生产企业主要采用在生产线上采集样品,送至化验室进行分析,检测方法包括:国家标准方法、原子吸收光谱法(AAS)、激光拉曼光谱仪(LRS)、紫外分光光度计法(UV)、火焰原子吸收光谱法(FAAS)、电感耦合等离子体发射光谱法(ICP-AES)、近红外漫反射法(NIR)光谱等方法<sup>[1-3]</sup>。上述方法中除近红外漫反射光谱技术无需对复混肥样品进行预处理外,其他方法需对复混肥样品进行预处理,检测时间长,无法实现在线检测。而近红外漫反射光谱技术对于复混肥中五氧化二磷、氧化钾、微量元素和重金属元素等无机成分无法精确测定。为了实现复混肥生产过程中在线监测控制,急需发展新的检测技术。

与现有的检测技术相比,激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种新的光谱检测方法。它是将高能量的激光脉冲聚焦到待测样品表面,样品汽化产生等离子体光谱信号,再采用光谱仪完成信号的采集。理论上可根据发射光谱谱线对应的波长和强度就分析得到所测样品的组成及浓度。由于该技术最小测量周期为毫秒量级、所需样品量少、多元素同时检测、分析不同形态样品、可用光纤传输实现原位测量等特点,已在很多领域得到广泛应用<sup>[4-7]</sup>。

近年来已有研究者开展采用 LIBS 技术分析化肥成分。Farooq 等<sup>[8]</sup>对化肥中的 P, Mg 和 Mn 等元素进行了测量分析,但是文中并没有具体给出每个元素的检测限。Daniel Fernandes Andrade 等<sup>[9]</sup>将液态化肥变成固态并采用 LIBS 进行测量,对化肥中的 Cu, K, Mg, Mn, Zn, As, Cd, Cr 和 Pb 进行了分析,检测误差为 0.02%~0.06%。Bruno S Marangoni 等<sup>[10]</sup>采用 LIBS 对 26 个不同的有机肥和无机肥料中磷元素进行了分析,对光谱进行基线校正和峰值强度归一化,提高了 LIBS 测量值与真实值间的相关性,但对 2 个验证样品的测量绝对误差接近 5%。Yao<sup>[11]</sup>等对复合肥中的磷和钾元素进行分析,采用 Unscrambler 软件中的 PLS 方法建立了定量模型,得到的结果优于传统分析方法。Daniel F Andrade<sup>[12]</sup>采用 LIBS 技术直接分析了固体复合肥料中的 Cd, Cr, Pb, B, Cu, Mn, Na, Zn, Ca 和 Mg 等元素,通过优化检测系统参数,并将定量分析结果与 ICP-OES 进行对比,相关性较好,并确定上述元素检测限为 2 mg·kg<sup>-1</sup>~1%。Senesi 等<sup>[13]</sup>采用单脉冲、双脉冲 LIBS 对磷矿石和有机矿物磷肥进行了测量,并采用 PCA 和 PLSR 两种方法对样品进行识别,识别结果可达到 95% 的置信水平,说明 LIBS 技术可用于原位快速分类磷肥。上述研究工作的开展证明 LIBS 技术可以用于化肥成分检测和种类识别,但实现在线检测,尚有很多问题需要解决。

由于复混肥中磷元素的原材料为矿石,基体效应较严重,导致待测元素的发射谱线强度和浓度之间往往偏离简单的线性关系。同时,复混肥中氮、磷、钾元素以化合物形式存在,而传统的单变量方法是基于元素谱线强度和元素浓度建立的,没有考虑其他元素的影响,使得分析结果准确性大

大降低。近几年来,很多研究者在 LIBS 测量过程中采用多变量分析,利用多元素的多条特征谱线信息,可一定程度上消除元素间相互干扰和谱线波动,从而提高分析结果的准确性。Chen 等<sup>[14]</sup>采用多元线性定标法对马铃薯中的 Cr 元素进行分析,LIBS 测量结果与 AAS 间的相关性为 0.987,验证样品的预测浓度相对偏差小于 5.5%。本文采用安徽徽隆集团提供的复混肥样品为测量对象,复混肥中五氧化二磷元素含量由生产企业采用国家标准方法检测确定。用 LIBS 完成复混肥中磷元素的测量,并采用多元线性回归定标法对磷元素浓度进行定量分析。

## 1 实验部分

已有的 LIBS 检测系统包括:固体脉冲激光器(BigSky, ICE450, 100 mJ, 1 064 nm, 1 Hz)、光纤光谱仪(Avantes, 195~500 nm)、样品台、激光聚焦装置、光谱收集装置和数据处理系统。激光聚焦装置主要包括反射镜片和聚焦镜,样品池包括载物台和旋转电机,光谱收集装置包括透镜组和光纤,数据处理系统为计算机。如图 1 所示,脉冲激光器输出的激光束经 45°反射镜由水平方向变为垂直方向,再经透镜聚焦到复混肥样品表面,产生激光等离子体,到达复混肥样品表面的峰值功率密度为 2.2 GW·cm<sup>-2</sup>。复混肥样品被激发产生等离子体,经过 1.28 μs 的延迟时间等离子体信号经聚焦透镜收集并会聚到光纤上,传输至光谱仪进行分光 and 探测,由计算机获取 LIBS 光谱。调节样品台上步进电机的转速,保证电机转一圈时间为 20 s,每次测量平均 20 个激光脉冲照射到样品,并进行 10 次重复测量,对每次测量得到的特征谱线采用 Matlab 进行洛伦兹线型拟合得到光谱强度。采用小型风扇对复混肥样品表面进行持续吹扫,形成稳定的气流环境。

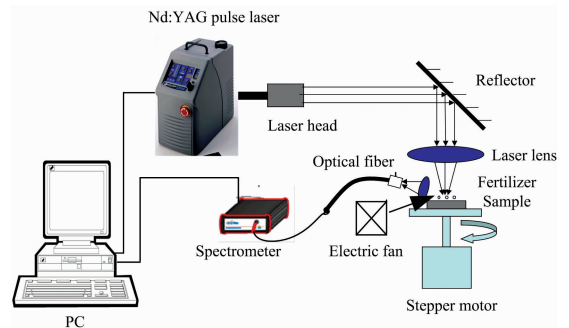


图 1 LIBS 实验系统示意图

Fig. 1 Diagram of LIBS experimental system

将 20 个不同磷元素的复混肥样品粉碎,每个样品取 3 g,放进直径为 25 mm 的模具内,在压强为 8 MPa 的压力下压制成形,厚度约为 2 mm。表 1 给出的是 20 个复混肥样品中磷元素浓度值,多元线性定标回归模型采用前 15 个复混肥样品,16—20 号样品为验证样品,用于检验定标模型的适用性。

表 1 20 个复混肥样品中磷元素含量  
Table 1 Phosphorus concentrations of 20 compound fertilizer samples

样品	浓度/%	样品	浓度/%
1	14.5	11	16.2
2	14.9	12	16.4
3	15.0	13	16.5
4	15.2	14	16.6
5	15.3	15	16.7
6	15.5	16	15.1
7	15.6	17	15.4
8	15.8	18	15.7
9	15.9	19	16.0
10	16.1	20	16.3

表 2 Si 和 P 元素特征谱线的特征参数

Table 2 Characteristic parameters of lines of Si and P elements

$\lambda$	$A_{ki}/(10^8 \text{ s}^{-1})$	$E_i - E_k/\text{cm}^{-1}$	Terms	$g_i - g_k$
Si; 212.4 nm	2.97	6 298.85~53 362.24	$3s^2 3p^2 - 3s^2 3p3d$	2-3
P; 213.6 nm	2.83	11 376.63~58 174.36	$3s^2 3p^3 - 3s^2 3p^2(^3P)4s$	5/2-3/2
P; 214.9 nm	3.18	11 261.02~57 876.57	$3s^2 3p^3 - 3s^2 3p^2(^3P)4s$	3/2-1/2
P; 215.4 nm	0.58	18 748.01~65 157.13	$3s^2 3p^3 - 3s^2 3p^2(^1D)4s$	3/2-5/2
Si; 220.8 nm	0.262	0.00~45 276.18	$3s^2 3p^2 - 3s3p^3$	0-1
Si; 211.1 nm	0.346	77.11~45 293.63	$3s^2 3p^2 - 3s3p^3$	1-2
Si; 211.7 nm	0.454	223.16~45 321.85	$3s^2 3p^2 - 3s3p^3$	2-3

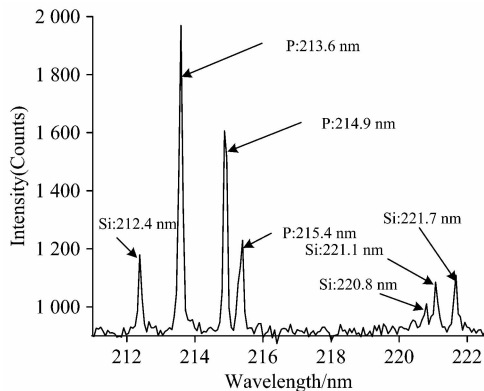


图 2 211~222 nm 范围内复混肥中磷和硅元素的特征光谱

Fig. 2 Characteristic spectra of P and Si in fertilizer sample in 211~222 nm range

## 2.2 单变量定标法

目前, 激光诱导击穿光谱技术采用最传统的定标曲线是假设等离子体处于局部热平衡状态下, 可采用式(1)表达:

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

其中  $b$  称为自吸收系数, 自吸收现象一般是待测元素浓度较高时, 元素特征谱线出现饱和。复混肥中磷元素属于非金属元素, 从表 2 中给出的磷元素的跃迁能级可以看出, 激发电位较高, 同时, 图 2 中给出的 LIBS 光谱中可以看出, 磷元素的 3 条特征谱线强度都较低, 没有出现饱和现象, 可认为自吸收系数  $b=1$ , 即  $I=aC$ 。国内复混肥成分中采用  $P_2O_5$  表

## 2 结果与讨论

### 2.1 元素特征谱线的选取

波长范围 211~221 nm 的复混肥样品 LIBS 光谱如图 2 所示。复混肥生产企业一般采用磷矿石作为原材料, 从图 2 中可以看出复混肥样品中含有丰富的 Si 和 P 元素特征谱线。表 2 给出磷元素和硅元素特征谱线的相关参数<sup>[15]</sup>。在 212~216 nm 范围内的 LIBS 光谱中, 磷元素的 213.6, 214.9 和 215.4 nm 三条特征谱线可以被清晰的观测到, 其中, 213.6 nm 特征谱线的强度最大。磷元素的三条特征谱线均不受其他元素干扰。硅元素的特征谱线主要有 212.4, 220.8, 221.1 和 221.7 nm, 其中, 212.4 nm 这条特征谱线的强度最大。

示磷元素含量, 对表 1 中的 1—15 号复混肥样品进行定量分析, 以磷元素的 P I; 214.9 nm 特征谱线的拟合强度为纵坐标, 样品中  $P_2O_5$  浓度为横坐标, 建立定标曲线如图 3 所示, 相关系数  $r$  仅为 0.082; 对磷元素的其他谱线也建立了定标曲线, 线性回归效果都不好, 说明一元线性回归无法满足复混肥中磷元素浓度定量分析精度。

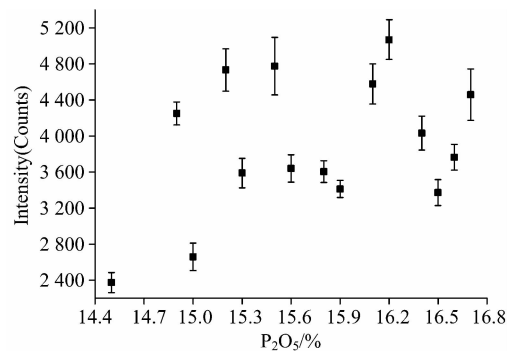


图 3 磷元素 214.9 nm 分析线强度与五氧化二磷浓度相关性  
Fig. 3 Relation between intensity of characteristic line P 214.9 nm and  $P_2O_5$  content

### 2.3 多元线性定标法

由于 LIBS 受到基体元素的干扰较为严重, 复混肥中磷的原材料为磷矿, 含有众多金属元素。多元线性校正方法可以利用 LIBS 光谱中多条相应特征谱线信息建立定量分析模型, 一定程度上可减少其他元素的影响, 从而提高测量准确性。对于具有多种组分的复合肥料样品, 待测元素浓度值往往

与多种因素有关。假设待分析元素浓度为  $c$ ，所选取的多元元素特征谱线强度为  $I_1, I_2, \dots, I_n$ 。依据待测元素浓度与 LIBS 光谱数据的测量值可表示为

$$c_i = a_0 + a_1 I_{i1} + \dots + a_m I_{im} + e_i \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (2)$$

其中  $e_i$  是拟合残差， $i$  是测量次数， $m$  是变量数。

定义  $\hat{C}_i$  是为待测元素的 LIBS 测量值，即，

$$\hat{C}_i = a_0 + a_1 I_{i1} + \dots + a_m I_{im} \quad (i = 1, 2, \dots, n) \quad (3)$$

$$e_i = C_i - \hat{C}_i, Q = \sum_{i=1}^n e_i^2 = \sum_{i=1}^n (C_i - \hat{C}_i)^2 \quad (4)$$

其中，系数  $a_0, a_1, \dots, a_m$  是当  $Q$  值最小时计算得到的，它表示的是影响待测元素浓度的特征谱线强度权重。

磷元素的特征谱线存在的 211~221 nm 波长范围内，Si 元素的特征线较丰富且与磷元素谱线相接近，如图 2 所示。此外，由于硅元素含量在磷矿中相对稳定，故考虑 Si 元素基体效应对复混肥中 P 元素浓度的影响是合适的。完成复混肥样品的测量后，对选取的特征光谱进行处理，选取 P 元素的单条谱线强度(P I : 214.9 nm)，和 P 元素的多条谱线强度的总和(P I : 213.6, 214.9 和 215.4 nm)，分别作为自变量，建立复混肥中磷元素的多元线性回归模型。即，

$$C_P = f(I_P, I_{\sum P}) \quad (5)$$

然后，将所选取的复混肥中 Si 元素特征谱线代入多元线性回归模型，

$$C_P = f(I_P, I_{\sum P}, I_{Si}, I_{\sum Si}) \quad (6)$$

其中， $I_P, I_{\sum P}, I_{Si}, I_{\sum Si}$  分别是 P I : 214.9 nm 光谱强度、P 元素的三条光谱强度总和(P I : 213.6, 214.9 和 215.4 nm)、Si I : 212.4 nm 光谱强度、Si 元素的四条光谱强度总和(Si I : 212.4, 220.8, 221.1 和 221.7 nm)。

采用表 1 中 1—15 号复混肥样品建立定标回归模型，分别选取一元、二元、三元和四元线性回归进行定量分析。然后建立 LIBS 预测浓度与参考浓度之间的关系。基于建立的定量模型，计算表 1 中 16—20 号验证样品中 P 元素含量，用于检验定标模型的适用性。表 3 给出了采用不同变量的线性回归法定量分析复混肥中磷元素浓度的结果。由一元线性回归可看出，采用 P I : 214.9 nm 谱线作为自变量时，LIBS 预测值与参考浓度的线性关系较差，相关系数仅为 0.083，这说明传统的单变量曲线拟合方法无法满足样品成分复杂的定量分析要求。当采用 P I : 214.9 nm 谱线强度和 P 元素的三条特征谱线之和(P I : 213.6, 214.9 和 215.4 nm)作为自变量建立二元线性回归拟合时，相关系数提高到 0.856。在采用 P 元素的二元变量基础上，加入 Si I : 212.4 nm 谱线强度建立三元线性回归拟合，得到 LIBS 预测浓度与参考浓度的关系较好，相关系数增加到 0.869。为了进一步提高 LIBS 预测浓度与参考浓度的线性关系，建立四元线性回归分析，将 Si 元素的四条特征谱线强度线(Si I : 212.4, 220.8, 221.1 和 221.7 nm)之和作为自变量加入三元线性回归分析。结果表明，LIBS 测量浓度与参考浓度间的线性相关较好，相关系数提高到 0.980。

通过比较定量线性回归分析的结果(表 3)，四元线性多元回归模型最佳，LIBS 预测值与参考值间的  $R^2$  提高到 0.980，20 个复混肥样品的平均绝对误差最小，仅为 0.11%。

采用四元线性回归模型确定复混肥中 P 元素浓度，依据实验数据所建立的回归方程可以表示为

$$C_P = 11.396 - 1.158 \times 10^{-4} I_P + 2.598 \times 10^{-4} I_{\sum P} + 4.978 \times 10^{-4} I_{Si} + 4.277 \times 10^{-4} I_{\sum Si} \quad (7)$$

表 3 采用不同线性回归方法定量分析复混肥中磷元素  
Table 3 Quantitative analysis of P in compound fertilizer by different linear regression methods

Calibration method	Input Variables	Correlation coefficient ( $R^2$ )	Average absolute error/%
Unary	$I_P$	0.083	1.32
Binary	$I_P, I_{\sum P}$	0.856	0.16
Ternary	$I_P, I_{\sum P}, I_{Si}$	0.869	0.15
Quaternary	$I_P, I_{\sum P}, I_{Si}, I_{\sum Si}$	0.980	0.11

采用回归方程(7)对 20 个复混肥样品中 P 元素浓度进行预测，1—15 号用于建立回归模型的复混肥样品的 LIBS 预测值与参考值间的线性关系如图 4(a)所示， $R^2$  为 0.980。将获取的 16—20 号验证样品的 LIBS 光谱数据代入建立的四元回归方程，得到磷元素浓度的预测值。图 4(b)给出的是 LIBS 预测值与参考值间的线性关系，相关系数  $R^2$  为 0.985，这表明 LIBS 测量的准确度得到有效改进。从方程(7)中可以看出，硅元素的谱线强度对磷元素浓度影响较大，这是由于复混肥生产中采用磷矿作为磷元素的原材料。磷矿中含有大量的基体元素硅，其特征谱线位于磷元素特征谱线附近，

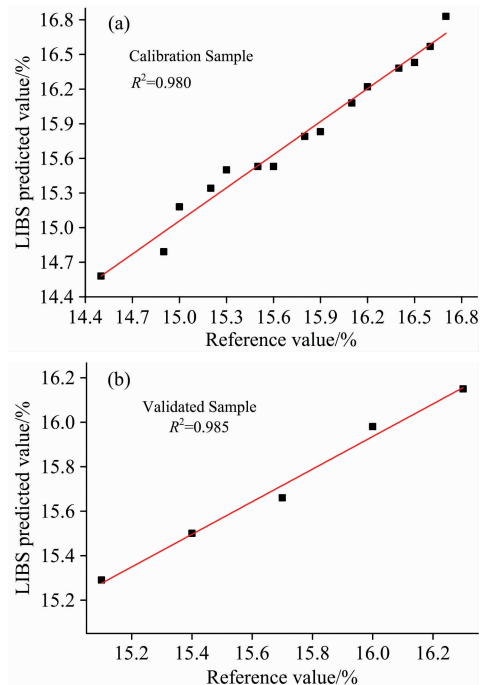


图 4 LIBS 预测值与参考值间线性关系

(a) : 15 个定标样品; (b) : 5 个验证样品

Fig. 4 Comparison between predicted value and reference value

(a) : Fifteen calibration samples; (b) : Five validated samples

由于 LIBS 技术受待测样品的基体效应影响严重,使得所建立的多元线性回归方程中硅元素谱线强度贡献较大。

表 4 定标与验证样品的定量分析结果  
(四元线性回归模型)

Table 4 Quantitative analysis of P for calibration and validated samples (the quaternary linear regression model)

Calibration method	Reference value/%	Predicted value/%	Absolute error/%	Relative error/%
1	14.5	14.58	0.08	0.55
2	14.9	14.79	0.11	0.74
3	15.0	15.18	0.18	1.20
4	15.2	15.34	0.14	0.92
5	15.3	15.50	0.20	1.31
6	15.5	15.53	0.03	0.19
7	15.6	15.53	0.07	0.45
8	15.8	15.79	0.01	0.06
9	15.9	15.83	0.07	0.44
10	16.1	16.08	0.02	0.12
11	16.2	16.22	0.02	0.12
12	16.4	16.38	0.02	0.12
13	16.5	16.43	0.07	0.42
14	16.6	16.57	0.03	0.18
15	16.7	16.83	0.13	0.78
16	15.1	15.29	0.19	1.26
17	15.4	15.5	0.10	0.65
18	15.7	15.66	0.04	0.25
19	16.0	15.98	0.02	0.13
20	16.3	16.15	0.15	0.92

在测量中可采用绝对误差 (absolute error) 来衡量 LIBS 测量结果的准确性,它的计算公式为 LIBS 测量值与参考值间差值的绝对值。相对误差为绝对误差除参考值,它可以表

示每个待测样品测量结果的准确性。20 个复混肥样品 LIBS 测量结果的绝对误差和相对误差如表 4 所示。其中,1—15 号定标样品的绝对误差和相对误差范围为 0.01%~0.20% 和 0.06%~1.31%;16—20 号验证样品的绝对误差范围为 0.02%~0.19%,相对误差范围为 0.13%~1.26%。本实验过程中采用小型风扇一直对复混肥样品产生的等离子体进行吹扫,形成稳定的气体环境,从而 LIBS 测量信号的稳定性得到提高。同时,由于复混肥企业提供的是质量合格的样品,20 个复混肥样品的浓度范围变化不是很大,考虑了基体元素硅的影响,建立多元线性回归方程,使复混肥中磷元素的 LIBS 测量准确性得到提高。

### 3 结 论

将 LIBS 技术和多元线性回归方法结合用于复混肥中磷元素浓度测定。20 个复混肥样品由安徽隆集团提供,分别采用一元、二元、三元和四元线性回归校准曲线对 15 个复混肥样品建立定量分析模型,并对 5 个未知浓度复混肥样品进行分析。结果表明,对于氮磷钾含量各为 15% 的复混肥样品,采用  $I_P$  作为自变量的一元线性回归法几乎无法对成分复杂的复混肥样品进行定量分析。二元线性回归采用  $I_P$ ,  $I_{\Sigma P}$  二作为自变量,平均绝对误差由 1.32% 减小到 0.16%。将  $I_P$ ,  $I_{\Sigma P}$ ,  $I_{Si}$  变量用于三元线性回归,LIBS 预测值与参考值的线性相关性相对于二元线性回归提高不多。在四元线性回归分析中引入  $I_P$ ,  $I_{\Sigma P}$ ,  $I_{Si}$ ,  $I_{\Sigma Si}$  作为自变量,复合肥中磷元素的参考值与 LIBS 预测值的  $R^2$  为 0.980,15 个定标样品相对误差范围为 0.06%~1.31%,而 5 个验证样品为 0.13%~1.26%,说明采用四元线性回归法可提高 LIBS 测量准确性。

### References

- [1] YIN Ping, MENG Zhao-fang, CHEN Qiu-sheng (殷萍, 孟兆芳, 陈秋生). Tianjin Agricultural Sciences (天津农业科学), 2012, 18(6): 30.
- [2] ZHANG Zong-cai, WANG Hong-fu, WANG Jia-wei, et al (张宗彩, 王洪富, 王家伟, 等). Chemical Fertilizer Industry (化肥工业), 2017, 44(4): 15.
- [3] XIAO Zhan-mei, LIANG Hong-jiang (肖占梅, 梁红江). Chemical Fertilizer Industry (化肥工业), 2015, 42(3): 12.
- [4] Gabriel Gustinelli Arantes de Carvalho, Javier Moros, Dario Santos Jr, et al. Analytica. Chimica. Acta, 2015, 876(5): 26.
- [5] Banaee M, Tavassoli S H. Polym. Test, 2012, 31: 759.
- [6] Xiao Fang, Ahmad S R. Appl. Phys. B, 2014, 115(4): 497.
- [7] Ponce L V, Flores T, Sosa-Saldana M, et al. Appl. Opt., 2016, 55(2): 254.
- [8] Farooq W A, Al\_Mutairi F N, Khater A E M, et al. Optics and Spectroscopy, 2012, 112: 874.
- [9] Daniel Fernandes Andrade, Marco Aurelio Sperança, Edenir Rodrigues Pereira Filho. Anal. Methods, 2017, 9: 5156.
- [10] Bruno S Marangoni, Kleydson S G Silva, Gustavo Nicolodelli, et al. Anal. Methods, 2016, 8: 78.
- [11] Yao Shunchun, Lu Jidong, Li Junyan, et al. J. Anal. At. Spectrom., 2010, 25: 1733.
- [12] Daniel F Andrade, Edenir Rodrigues Pereira-Filho. J. Agric. Food Chem., 2016, 64: 7890.
- [13] Senesi G S, Romano R A, Marangoni B S, et al. Journal of Applied Spectroscopy, 2017, 84(5): 923.
- [14] Chen Tianbing, Huang Lin, Yao Mingyin, et al. Appl. Opt., 2015, 54(25): 7807.
- [15] NIST Atomic Spectra Database Lines Form, at <http://physics.nist.gov/phyRefData>.

# Quantitative Analysis of P in Compound Fertilizer by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Coupled with Linear Multivariate Calibration

SHA Wen<sup>1,3</sup>, LI Jiang-tao<sup>1</sup>, LU Cui-ping<sup>2\*</sup>, ZHEN Chun-hou<sup>3</sup>

1. School of Electrical Engineering and Automation, Anhui University, Hefei 230601, China

2. Laboratory of Advanced Sensing and Intelligent Systems, Institute of Intelligent Machines, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China

3. School of Computer Science and Technology, Anhui University, Hefei 230601, China

**Abstract** The rapid and in-situ detection of compound fertilizer components was of great significance to the production process control and product quality control of chemical fertilizer production enterprises. In the production of fertilizer companies, compound fertilizer samples were collected on the production line and sent to the laboratory for analysis. The time required for detecting was long, which can't meet the compound fertilizer company's production line for testing. Compared with the existing detection methods of compound fertilizer components, the detection time of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) was several minutes. And the measurement of compound fertilizer components can be completed in one measurement, with almost no need for compound fertilizer samples. LIBS technique was very suitable for the rapid and on situ detection of compound fertilizer components. In the LIBS detection system, the laser beam output from the solid-state pulse laser (100 mJ, 1 064 nm, 1 Hz) was converted from horizontal to vertical by a 45°-mirror. The laser beam was focused onto the target using a lens (focal length = 40 mm). The sample was placed at a rotating platform. The light emitted by the plasma was collected by an optical fiber spectrometer (Avantes, 195~500 nm) with a delay time of 1.28  $\mu$ s and an integration time of 1.05 ms. The spectrometer was triggered by the signal of laser's Q-switched. The LIBS spectrum of the compound fertilizer sample was finally obtained. In the experiment, 20 compound fertilizer samples were provided by Anhui Huilong Group. The reference concentration of phosphorus element was measured by the enterprise using the national standard method. The samples were ground into powder and sieved. Three grams of every sample was pressed pellets under a pressure of 8 MPa. During the experiment, a small fan was used to continuously purge the surface of sample to form a stable airflow environment. Each sample was repeatedly measured 10 times, and each spectrum was formed by 20 shot average to reduce the heterogeneity of the sample. 15 samples were selected as calibration set to train regression model, and 5 samples were chosen to test the model. The compound fertilizer was a complex mixture of components, in which the nitrogen, phosphorus, and potassium were all present as compounds. The traditional quantitative analysis method of LIBS was based on the intensity of a single characteristic line of the measured element. The influence of other elements was not considered, which greatly reduced the accuracy of the analysis results. In this paper, LIBS technology and multiple linear regression calibration were used in combination to determine the phosphorus concentration in compound fertilizer. Three feature spectral lines of P element detected by LIBS were 213.6, 214.9 and 215.4 nm. As the concentration of silicon in the phosphate rock was relatively stable. And near the spectral feature line of P element, there were many characteristic lines of Si element, such as 212.4, 220.8, 221.1 and 221.7 nm. The analysis was carried out based on unary, binary, ternary, and quaternary linear regression calibration curves, respectively. It turned out that the unary linear regression method hardly served the quantitative analysis for compound fertilizer sample only using the intensity of P I 214.9 nm as variable, and the correlation coefficient between the LIBS prediction value and the reference concentration was only 0.083. When using the intensity of P I : 214.9 nm and the sum of three characteristic lines (P I : 213.6, 214.9 and 215.4 nm) as input variables to establish the binary linear regression, the correlation coefficient increased to 0.856 and the average absolute error decreased from 1.32% to 0.16%. When introducing the line intensity of Si I : 212.4 nm into the binary linear regression equation, the ternary linear regression was established, and the correlation coefficient was only increased to 0.869. In order to further improve the accuracy of phosphorus concentration measurement in compound fertilizers, the quaternary linear regression equation was established. The sum of the Si I : Si 2.4 : 222.4, 220.8, 221.1 and 221.7 nm line intensities was used as an independent variable to add into ternary linear regression equation. The correlation coefficient was increased to 0.980. The relative error ranges were 0.06%~1.31% and 0.13%~1.26% for 15 calibration samples 5 validation samples, respectively. The results demonstrated that using the quaternary linear regression calibration method can improve the accuracy of phosphorus concentration measurement in compound fertilizers.

**Keywords** Compound fertilizer; Phosphorus; Laser-induced breakdown spectroscopy; Multivariate linear calibration

\* Corresponding author

(Received Apr. 13, 2018; accepted Aug. 29, 2018)

## 《光谱学与光谱分析》投稿简则

《光谱学与光谱分析》是由中国科协主管,中国光学学会主办,钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的专业学术期刊。国内外公开发行,从 2004 年起为月刊,大 16 开本,2019 年仍为月刊,每期 332 页。《光谱学与光谱分析》主要报道我国光谱学与光谱分析领域内具有创新性科研成果,及时反映国内外光谱学与光谱分析的进展和动态;发现并培育人才;推动和促进光谱学与光谱分析的发展。为科教兴国服务。读者对象为从事光谱学与光谱分析的科研人员、教学人员、分析测试人员和科研管理干部。

### 栏目设置和要求

1. 研究报告 要求具有创新性的研究成果,一般文章以 8000 字(包括图表、参考文献、作者姓名、单位和中文、英文摘要,下同)为宜。
2. 研究简报 要求在前人研究的基础上有重大改进或阶段性研究成果,一般不超过 5000 字。
3. 评述与进展 要求评述国内外本专业的发展前沿和进展动态,一般不超过 10000 字。
4. 新仪器装置 要求介绍新型光谱仪器的研制、开发、使用性能和应用,一般不超过 5000 字。
5. 来稿摘登 要求测试手段及方法有改进并有应用交流价值,一般以 3000~4000 字为宜。

### 稿件要求

1. 投稿者请经本刊编委(或历届编委)一人或本专业知名专家推荐,并附单位保密审查意见及作者署名顺序,主要作者介绍。文章有重大经济效益或有创新者,请说明,同时注明受国家级基金或国家自然科学基金资助情况。
2. 来稿要观点明确、数据真实可靠、层次分明、言简意明、重点突出。来稿必须是网上在线投稿(含各种符号和外文字母大写、小写、正体、斜体;希腊字母、拉丁字母;上角、下角标位置应标清楚)。中文摘要以 800 字为宜,英文摘要(建议经专业英语翻译机构润色)与中文摘要要对照;另附关键词。要求来稿应达到“齐、清、定”,中文、英文文字通顺,方可接受送审。
3. 为了进一步统一和完善投稿方式、缩短论文发表周期,本刊只接收网上在线投稿,不接收以邮寄方式或 e-mail 方式的投稿,严禁“一稿多投”,对侵权、抄袭、剽窃等学术不端行为,一经发现,取消三年投稿资格。
4. 文中插图要求完整,图中坐标、线条、单位、符号、图注等应标注准确、完整。如作者特殊要求需出彩色插图者,必须在投稿时事先加以说明,并承担另加的彩印费用。图幅大小:单栏图 7.5cm(宽)×6cm(高);双栏图:14cm(宽)×6cm(高);图中数字、图题、表题全部用中文、英文对照,图中数字、中文、英文全用 6 号字。电子文档中除实物图外,曲线图要用 Matlab, Excel, Visio 或 Origin 等软件制作,稿件中图片的原图并转成相应(可编辑)的文件格式(.fig, .xls, .vsd, .opj),非“.jpg”格式的文档,随电子版修改稿一同发送到本刊的修改稿专用邮箱。
5. 文中出现的单位必须按“中华人民共和国计量标准”及有关 GB 标准规定缮写。物理量符号一律用斜体,单位符号和词头用正体字母。
6. 名词术语,请参照全国科学技术名词规定缮写。
7. 参考文献,采用顺序编码制,只列主要文献;以 15~20 条为宜。内部资料、私人通讯、未经公开发表的一律不能引用。日文、俄文等非英文文献,请用英文表述;中文文献和中文图书采用中、英文对照表述,文献缮写格式请参照本刊。
8. 请在投稿第一页左下角写明投稿联系人的电话和两个 e-mail,以便及时联系。

### 稿件处理

1. 自收到稿件之日起,一个月内作者会收到编辑部的稿件处理意见。请根据录用通知中所提出的要求认真修改,希望修改稿在 30 天内寄回编辑部,并作为作者最终定稿(当作者接到校样时,以此修改稿为准进行校对,请勿再做大的改动),若二个月内编辑部没收到修改稿,将视为自行撤稿处理。
2. 有重大创新并有基金资助者可优先发表;不录用的稿件,编辑部将尽快通知作者,底稿一律不退,请自留底稿。
3. 来稿一经发表将酌致稿酬并送样刊 2 册。
4. 遵照《中华人民共和国著作权法》,投稿作者须明确表示,该文版权(含各种媒体的版权)授权给《光谱学与光谱分析》期刊社。国内外各大文献检索系统摘录本刊刊出的论文;凡不同意被检索刊物无稿酬摘引者,请在投稿时事先声明,否则,本刊一律认为已获作者授权认可。
5. 修改稿请寄:100081 北京市海淀区学院南路 76 号(南院西北门),《光谱学与光谱分析》期刊社(收)  
电话:010-62182998 或 62181070 传真:010-62181070  
e-mail: chngpxygpfx@vip.sina.com; 修改稿专用邮箱: gp2008@vip.sina.com 网址: http://www.gpxygpfx.com