

图像寻优对土壤中重金属 Cu 元素稳定性的提高方法研究

林晓梅, 陶思宇, 林京君*, 黄玉涛, 车长金, 孙浩然

长春工业大学电气与电子工程学院, 吉林 长春 130012

摘要 为了提高土壤重金属激光诱导击穿光谱特征谱线的稳定性, 进而提高土壤定量分析的精度, 将图像寻优与激光诱导等离子体技术相结合对土壤中的 Cu 元素进行分析。通过实验对比分析了 Cu I 324.75 nm 与 Cu I 327.40 nm 两条谱线的特性, 最后选取了 Cu I 324.75 nm 作为分析谱线。利用小波变换对光谱进行了降噪处理, 排除了基底效应对结果的影响, 提高了光谱的稳定性。随后对不同延时下等离子体图像进行实时采集, 分析了延迟时间对光斑面积与光谱强度的影响, 确定了最佳延时为 900 ns。在最佳延时、相同能量下, 对不同浓度土壤有寻优模型的光谱数据 RSD 与无寻优光谱数据的 RSD 进行了对比。通过图像寻优模型选取最优的等离子体图像, 利用选取后的谱线数据进行计算, 发现不同浓度土壤的 RSD 都有较大改善, 无寻优条件下, 各浓度的 RSD 分别为 5.39%, 6.22%, 7.56%, 8.42% 和 9.63%; 寻优条件下, 各浓度的 RSD 分别为 3.24%, 4.47%, 5.32%, 6.13% 和 7.21%。图像寻优的方法有效抑制了连续背景辐射, 提高了光谱的稳定性和重复性。与没有经过图像寻优的数据相比, 经过图像寻优模型的谱线 RSD 分别下降了 2.15%, 1.75%, 2.24%, 2.29% 和 2.42%。大大提高了土壤中 Cu 元素含量的检测稳定性。最后, 利用内标法对土壤重金属进行定量分析, 相比于无寻优条件下, 有寻优条件下定标模型的精确度和稳定性都有提高, R^2 由 0.978 提高到了 0.995。由以上数据可知图像寻优技术大大提高了光谱的稳定性, 在土壤重金属 LIBS 检测中图像寻优技术可以很大程度地提高 LIBS 技术对元素检测的定量分析能力。

关键词 激光诱导等离子体技术; 土壤; 图像寻优; 内标法

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)10-3282-05

引言

随着社会的飞速发展, 土壤中重金属污染也日益加剧, 土壤中的重金属 Cu 元素会通过食物链进入人体, 在人体内大量累积, 对肝和胆这两种器官造成损伤, 对人体造成巨大的伤害。因此对土壤中重金属 Cu 元素含量的分析意义重大。

传统的土壤成分分析方法有电感耦合等离子体原子发射光谱法、电感耦合等离子体质谱法和原子荧光光谱法等, 存在样本预处理过程复杂, 测试周期长和多元素同时检测困难^[1-3]等缺点。因此需要一种可以实现样品快速、连续、原位检测的方法。激光诱导击穿光谱技术(LIBS), 是一种典型的发射光谱分析方法。LIBS 技术无需样品预处理, 可实现样品中多元素同时检测, 成为土壤样品元素分析方法中的一种简单、快速、原位和多组分同时探测的手段, 逐渐在土壤分类

和重金属元素定性及定量分析中占据重要地位。

近年来, 国内外学者对土壤重金属的检测进行了大量的研究^[4-5]。为了提高激光诱导击穿光谱技术的稳定性。陈添兵等^[6]对激光能量及延迟时间对土壤中 Cr 等离子体特性的影响进行了研究。测出 Cr 谱线的相对标准偏差(RSD)最小达到了 2.75%, 同时建立了定标曲线, 拟合度达到了 0.988。Zhang 等^[7]对实验参数的优化及土壤元素的测定进行了研究, 说明了能量和延时等实验参数对光谱稳定性的影响, 通过光谱来测出土壤中待测元素的浓度, 增加了准确性。余洋等^[8]利用偏振技术提高了光谱的稳定性, 偏振分辨 LIBS 技术使得 4 条特征谱线的 RSD 分别降低了 3.28%, 2.2%, 3.24% 和 1.34%。目前对于最优参数的选择主要通过谱线强度和信背比实现, 对等离子体图像实时监控, 将图像与光谱信息结合分析的研究比较少, 本工作提出结合等离子体图像信息对最优参数进行选择, 通过图像寻优模型提高光谱稳定

收稿日期: 2019-09-03, 修订日期: 2020-01-15

基金项目: 吉林省科技厅项目(20180414017GH, 20180101283JC, 20200403008SF), 吉林省教育厅项目(JJKH20201233KJ), 省发展改革委项目(2018C034-3)资助

作者简介: 林晓梅, 女, 1965年生, 长春工业大学电气与电子工程学院教授 e-mail: linxiaomei@ccut.edu.cn

* 通讯联系人 e-mail: 1124270941@qq.com

性的方法。

研究主要为了提高土壤重金属特征谱线的稳定性。通过等离子体光斑面积与光谱强度之间的关系。利用光斑面积,光谱强度,信背比选取最佳延时,随后在最佳延时下通过图像寻优模型选取最优的等离子体图像,利用选取后的谱线数据进行计算,发现 Cu 元素的 RSD 大大降低,提高了土壤中 Cu 的含量的检测稳定性。

1 实验部分

1.1 装置

研究土壤的 LIBS 实验装置如图 1 所示。主要由 Vlite-200 型双脉冲激光器、Avaspec-2048-USB2-PURGE 光纤光谱仪、BNC575 脉冲发生器、Dicam-pro 高速相机、光纤、光纤探头、反射镜、聚焦透镜和计算机组成。激发光源采用 ND:YAG 激光器输出的 1 064 nm 脉冲激光。光纤光谱仪波长范围 190~557 nm,固有延时时间为 1.28 μ s。首先,通过数字延时发生器将触发信号输入到 Nd:YAG 激光器的 Q 触发器,控制激光器产生激光光束,经透镜聚焦在样品表面烧蚀样品产生等离子体。光纤探头收集等离子体光谱信息,由光谱仪分光和光电转换后传输到上位机进行处理分析。高速相机用来捕捉等离子体图像。采集的等离子体图像传输到计算机进行分析。

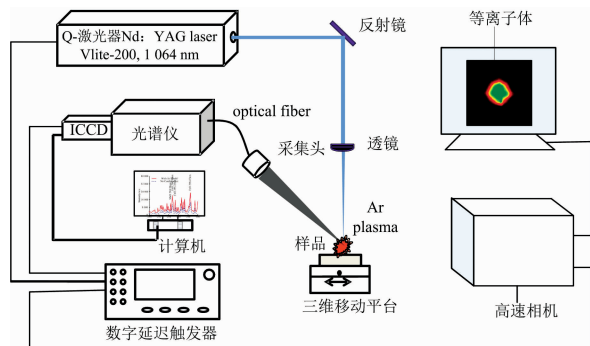


图 1 LIBS 实验系统原理图

Fig. 1 System schematic diagram

1.2 样品制备

实验所用土壤为黑龙江黑土,有机物质含量为 3.45%,pH 值为 6.14。将按比例配置的 $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ 溶液添加到称重后的土壤中充分混合搅拌,烘干、研磨、过筛,最后将其压制直径为 30 mm、厚度为 2.6 mm 的圆饼状样品如图 2 所示。样品配制按照等浓度梯度进行。采用烘干样品,样品中的 Cu 元素含量如表 1 所示。

表 1 1[#]—5[#] 土壤样品中 Cu 元素的含量

Table 1 Content of Cu in Soil Samples ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$)

浓度	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]
Cu	10 000	20 000	30 000	35 000	40 000

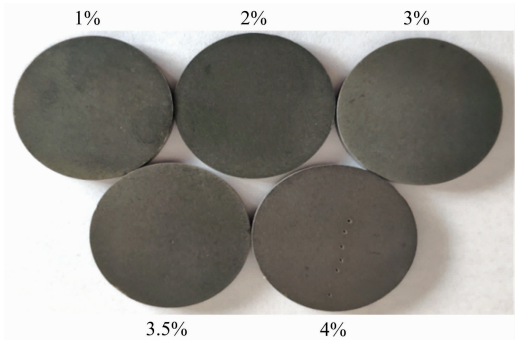


图 2 土壤样品

Fig. 2 Soil sample

2 结果与讨论

2.1 特征谱线的选取

应用 LIBS 分析土壤中 Cu 元素含量时,Cu I 324.75 nm 和 Cu I 327.40 nm 两条 Cu 原子谱线为常用分析谱线,参照美国 NIST 原子光谱数据库和实验所得的光谱信息,选取 Cu I 324.75 nm 为本实验的分析谱线,图 3 为土壤的原始谱线。

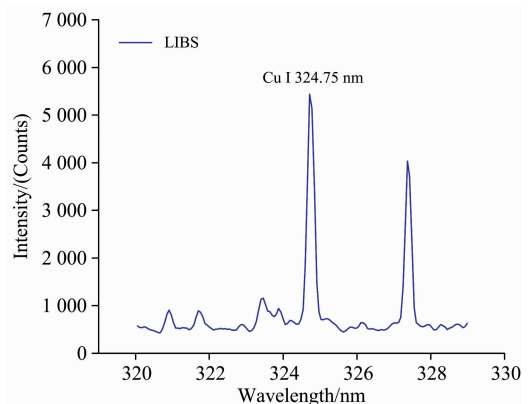


图 3 Cu 元素的分析谱线

Fig. 3 Analytical spectra of Cu elements

2.2 谱线降噪

从图 3 中可以看出原始谱线具有很高的背景基底,采用小波降噪的方法对谱线进行了降噪^[11-12]。如图 4 所示,与原始谱线相比,利用算法降噪后的谱线背景基底明显降低,效果十分明显,大大提高了实验结果的准确度。

2.3 采集延时对等离子体谱线发射强度的影响

首先进行参数优化,由于采集延时对等离子体谱线发射强度和信背比都具有很大的影响^[9],所以首先找到最佳延时,从图 5 中可以看出从 0 ns 开始,谱线强度和信背比逐渐上升,分析认为等离子体形成的初期,因其韧致辐射和跃迁辐射所致;随着辐射的不断衰弱,光谱的谱线强度和信背比逐渐上升,到 900 ns 时谱线强度和信背比达到最大值,随后因为等离子体不断冷却扩散,使谱线强度和信背比逐渐下降,因此选取最佳采集延时为 900 ns。

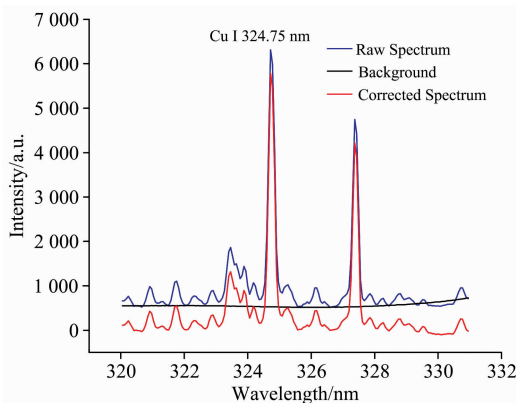


图 4 降噪后的谱线图
Fig. 4 Spectrogram after noise reduction

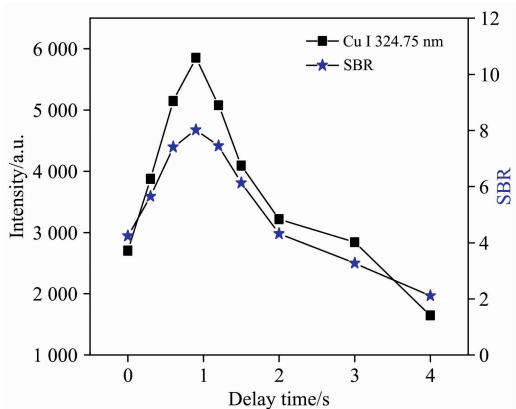


图 5 延时时间对谱线的光谱信号强度和信背比的影响
Fig. 5 Effect of delay time on spectral signal intensity and SBR of spectrum lines

2.4 采集延时对等离子体图像的影响

利用高速相机对不同延时下等离子体图像进行了拍摄，高速相机采集延迟时间为 700 ns，主要调节光谱仪采集延迟时间，从 0~1 750 ns 每隔 100 ns 采集 10 次，共获得 6 000 副等离子体图像，从图 6 可以看出等离子体图像先增大后减

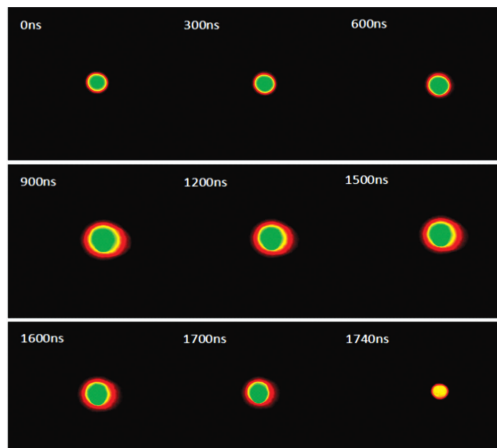


图 6 不同积分延时下等离子体图像变化情况
Fig. 6 Changes of plasma image with different integral delays

小，同光谱强度的变化趋势是一致的。当延时时间是 900 和 1 200 ns 时图像的大小肉眼观察并不明显，所以利用软件对等离子体图像的面积进行了计算，做成了明显的折线图，可以更加清楚的看出等离子体图像的大小，等离子体图像面积的比较如图 7 所示。可以看出，当延时时间是 900 ns 时等离子体光斑面积最大，结果与所选定的最佳延时一致，证明了等离子体面积的变化趋势，跟谱线强度和信背比的变化趋势一致。由此确定了最佳延时是 900 ns。

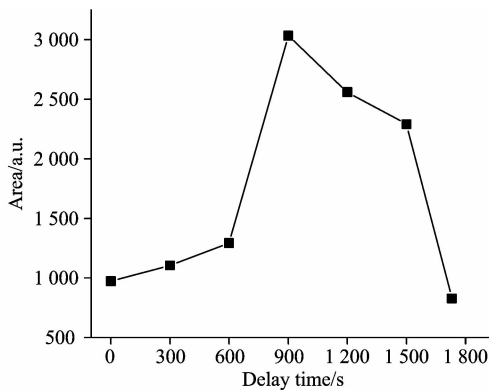


图 7 延时时间对等离子体图像面积的影响
Fig. 7 Effect of delay time on the area of plasma image

2.5 图像寻优

由于等离子体图像可以很直观的反映出特征谱线的强度，设计了一种图像寻优模型，利用计算机对图像进行处理、分析和理解，从所拍摄的所有等离子体图像中，选出数量最多，最像似的一组等离子体图像。以选取的这幅等离子体图像作为标准图像。在最佳延迟时间 900 ns，能量 70 mJ，浓度 4% 下，选取了 9 组等离子体图像，通过图像寻优模型，与标准图像相比较，剔除与标准图像特异性最大的 3 组图像，留下剩余 6 组图像，所选取的等离子体图像(见图 8)。

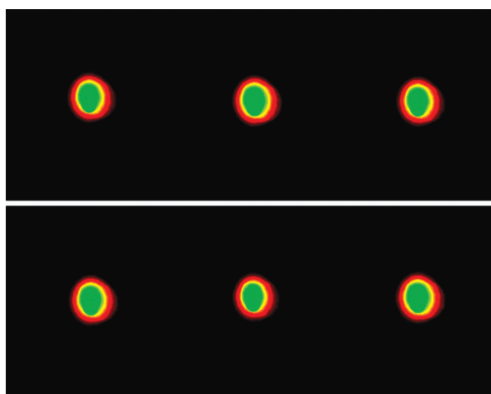


图 8 通过图像寻优选取的六组等离子体图像
Fig. 8 Six sets of plasma images selected by image optimization model

分别计算了在最佳延时，相同能量下，不同 Cu 浓度土壤选取后六组数据的 RSD 与没选取前九组数据的 RSD，进行了对比。发现不同 Cu 浓度土壤下的 RSD 都有较大改善，结果如图 9 所示。

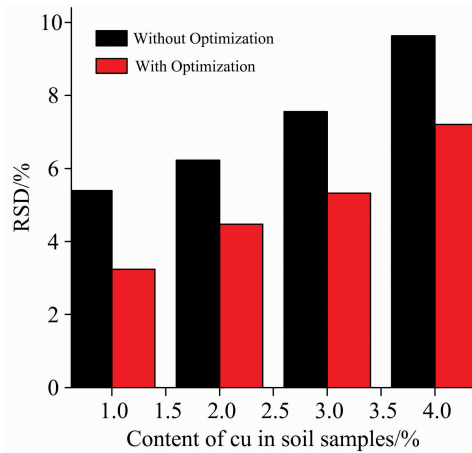


图 9 不同土壤浓度下用寻优模型与不用寻优模型的 RSD

Fig. 9 RSD with and without optimization models under different soil concentrations

由图 9 可知：不寻优的条件下，各浓度的 RSD 分别为 5.39%，6.22%，7.56%，8.42% 和 9.63%；寻优条件下，各浓度的 RSD 分别为 3.24%，4.47%，5.32%，6.13% 和 7.21%。图像寻优的方法有效地抑制了连续背景辐射，提高了光谱的稳定性和重复性。与没有经过图像寻优的数据相比，经过图像寻优的谱线的 RSD 分别下降了 2.15%，1.75%，2.24%，2.29% 和 2.42%。

2.6 最佳延时下定量分析

通过上述的实验可以看出最佳延时是 900 ns，在最佳延时下利用内标法对土壤中的 Cu 元素进行定量分析。将 LIBS 技术用于土壤定量分析，由于基体效应严重影响其精确度，因此在定量分析中应尽量降低基体效应对待测元素的影响。为了减小基体效应对实验结果的影响，通常会应用内标分析法^[10-11]。内标分析法是目前应用比较广的定量分析方法之一，其基本原理是将待测分析元素与内标参考元素之间的比值作为定标分析参考依据。当元素浓度呈梯度变化，含量差距不大，且有比较明显的内标元素时，用内标法进行分析会取得较好的效果，一定程度上抑制了基体效应对结果的影响。研究中选择的参考线为 Fe I 393.3 nm，对 Cu 元素进行

了定标分析，首先利用原始的九组数据进行定标，随后又利用图像寻优模型筛选后得到的六组数据进行定标分析。图 10 是有、无寻优条件下的定标曲线。从图中可以发现通过寻优模型处理过后，定标曲线的精确度和稳定性均有明显的提高， R^2 由 0.978 提高到 0.995。提高了土壤重金属元素测量的稳定性。

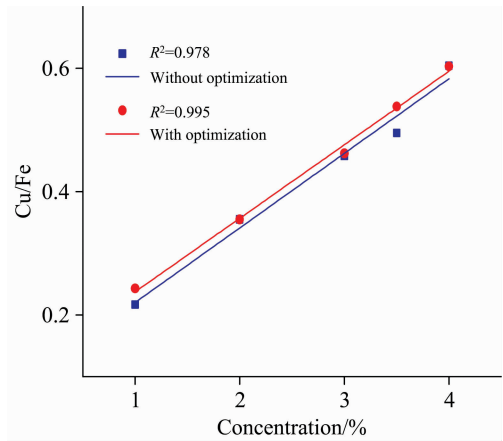


图 10 有、无寻优条件下 Cu 元素的定标曲线

Fig. 10 Calibration curves of Cu elements with or without optimizing conditions

3 结 论

利用 LIBS 技术对土壤中 Cu 元素的检测进行了研究。首先使用高速相机拍摄实验中产生的等离子体图像，对不同积分延时下的光谱强度以及等离子体光斑面积进行了对比分析，发现光谱强度的变化趋势同等离子体光斑面积的变化趋势是一致的，而且都是先增大到 900 ns 时达到最大值，随后开始降低。测得了最佳延时为 900 ns。随后在最佳延时下，利用图像寻优模型挑选出最优的等离子体图像，剔除特异性最大的图像，利用寻优得到的光谱数据进行分析，发现数据的 RSD 有了显著提高。同时定标曲线的 R^2 也有了很大的改善。从实验数据可以看出图像寻优技术大大提高了光谱的稳定性。在土壤重金属 LIBS 检测中图像寻优技术可以在很大程度上提高 LIBS 技术对元素检测的定量分析能力。

References

- [1] WANG Jian-wei, ZHANG Na-zhen, HOU Ke-yong, et al(王建伟, 张娜珍, 侯可勇, 等). Progress in Chemistry(化学进展), 2008, 20(7): 1165.
- [2] HE Tian-ye, ZHANG Ying-hong, HU Zi-wen, et al(何恬叶, 张颖红, 胡子文, 等). Chinese Journal of Analysis Laboratory(分析实验室), 2018, 37(1): 84.
- [3] REN Dong, SHEN Jun, REN Shun, et al(任东, 沈俊, 任顺, 等). Spectroscopy and Spectroscopy Analysis(光谱学与光谱分析), 2018, 38(12): 3934.
- [4] MENG De-shuo, ZHAO Nan-jing, LIU Wen-qing, et al(孟德硕, 赵南京, 刘文清, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2014, 41(7): 0715002.
- [5] Ramli, Muliadi, Khumaeni, Ali, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2017, 132(8): 17.
- [6] CHEN Tian-bing, YAO Ming-yin, LIU Mu-hua, et al(陈添兵, 姚明印, 刘木华, 等). Applied Laser(应用激光), 2011, 31(12): 478.
- [7] Zhang Guiyin, Song Huan, Liu Yang, et al. Optik, 2018, 3: 87.

- [8] YU Yang, ZHAO Nan-jing, MENG De-shuo, et al(余 洋, 赵南京, 孟德硕, 等). Chinese Journal of Lasers(中国激光), 2018, 45(8): 0811001.
- [9] Fu H, Dong F, Ni Z. Applied Spectroscopy, 2016, 70(3): 405.
- [10] Lepore K H, Fassett C I, Breves E A, et al. Applied Spectroscopy, 2017, 71(4): 1.
- [11] Pan C, Du X, An N, et al. Applied Spectroscopy, 2016, 70(4): 702.

Study on Improving the Stability of Heavy Metal Cu in Soil by Image Optimization

LIN Xiao-mei, TAO Si-yu, LIN Jing-jun*, HUANG Yu-tao, CHE Chang-jin, SUN Hao-ran

School of Electrical and Electronic Engineering, Changchun University of Technology, Changchun 130012, China

Abstract In order to improve the stability of the characteristic spectral lines of laser-induced breakdown spectra of heavy metals in soil and the accuracy of soil quantitative analysis, the image optimization technology and laser-induced plasma technology were combined to analyze element Cu in soil. The two characteristics lines, Cu I 324.75 nm and Cu I 327.40 nm, were compared and analyzed by experiments. Finally, Cu I 324.75 nm was selected as the analytical spectral line. The method of wavelet transform was used to denoise the spectrum, which eliminates the influence of matrix effect on the results and improves the stability of the spectral. Then the real-time acquisition of plasma images with different delays was carried out. The influence of delays on spot area and spectral intensity was analyzed, and the optimal delay was determined to be 900 ns. The RSD of different concentrations with the image optimization model was compared with that without optimization at the optimal delay time and the same energy. The optimal plasma image was selected by the image optimization model to calculate the RSD. It was found that RSD with improved greatly. The RSD of each concentration without optimization was 5.39%, 6.22%, 7.56%, 8.42% and 9.63%, respectively. The RSD with optimization was 3.24%, 4.47%, 5.32%, 6.13% and 7.21%, respectively. The method of image optimization effectively suppresses the continuous background radiation and improves the stability and repeatability of the spectrum. Compared with the data without image optimization, the RSD with optimization decreased by 2.15%, 1.75%, 2.24%, 2.29% and 2.42%, respectively. The date proved that the stability of detecting the content of copper in soil was greatly improved. Finally, the standard internal method was used to analyze the heavy metals in soil quantitatively. Compared with the non-optimal condition, the accuracy and stability of the calibration model under the optimal condition were improved. The R^2 increased from 0.978 to 0.995. It can be seen from the data above that image optimization technology greatly improves the spectral stability. The image optimization technology can greatly improve the quantitative analysis ability in soil heavy metal detection using LIBS.

Keywords Laser-induced plasma technology; Soil; Image optimization; Internal standard method

(Received Sep. 3, 2019; accepted Jan. 15, 2020)

* Corresponding author