

基于 NELIBS 技术和 EN-SVR 模型的生物炭中 水溶态 P 元素定量检测研究

郭梅^{1,2}, 张若宇^{2,3}, 朱荣光^{2,3}, 段宏伟^{1,2*}

1. 江苏大学农业工程学院, 江苏 镇江 212013
2. 石河子大学机械电气工程学院, 新疆 石河子 832003
3. 农业农村部西北农业装备重点实验室, 新疆 石河子 832003

摘要 生物炭还田能够提供大量植物可吸收利用的有效态磷。采用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对秸秆基生物炭中水溶态磷(P)元素进行定量检测研究。首先选用疏水性的聚乙烯平板作为液固转换基底以降低液滴干燥后基底表面严重的“咖啡环效应”。为解决生物炭中水溶态 P 元素 LIBS 信号低灵敏度问题, 研究并探讨了 3 种粒径金纳米颗粒(Au nanoparticles, AuNPs)对 P 元素 4 条分析谱线的信号增强性能。结果表明大粒径(73 nm 和 105 nm)的金纳米颗粒更容易发生聚集效应, 并且光谱信噪比较大。进一步地比较分析了 3 种粒径金纳米颗粒增强后 P 元素的单变量校正曲线模型效果, 45 nm 的金纳米颗粒信号增强后的单变量校正曲线模型效果均最优。将该粒径金纳米颗粒增强后的 4 条分析谱线展宽波段光谱用于弹性网络-支持向量回归(EN-SVR)模型构建, 其最优模型的预测平均误差(ARP)和预测相对标准偏差(RSDP)分别为 5.40% 和 11.09%。研究结果表明纳米颗粒增强激光诱导击穿光谱(NELIBS)结合 EN-SVR 模型可以用于生物炭中水溶态 P 元素精确定量检测。

关键词 激光诱导击穿光谱; 金纳米颗粒; 生物炭; 磷元素; 弹性网络-支持向量回归

中图分类号: O657.319 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2021)07-2301-06

引言

有效态磷是植物生理生长发育的必需养分之一, 然而直接施加化肥中大部分磷肥会与土壤中 Ca^{2+} , Al^{3+} 和 Fe^{3+} 等金属离子结合形成难溶性磷盐。据报道, 我国缺磷土壤占总耕地土壤约 74%, 其中 95% 为植物不能利用的难溶态^[1]。生物炭作为一种新型土壤改良剂已成为研究热点, 并且农作物秸秆基生物炭自身所包含的水溶态 P 元素可以直接被植物吸收利用, 还田后较大程度提高了土壤 P 元素可利用量。农作物秸秆基生物炭中水溶态 P 元素快速精确定量检测对我国由传统粗放型农业向现代精准农业过渡具有重要意义。

激光诱导击穿光谱技术(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)相较于传统原子吸收光谱技术具有样品预处理简单, 仪器操作便捷和分析快速的优点, 可以用于包括固体、液体和气溶胶^[2]在内的多种基体元素成分分析。然而, LIBS 技术直接用于液体分析时, 由于液面波动、液滴飞溅等

因素加速等离子体猝灭, 从而降低光谱信号强度和光谱信噪比。针对这些问题, 近年来, 一方面滤纸和纤维膜等^[3-4]由于对液体均匀扩散特性被广泛用作液固转换基质材料, 但是这些基底对非金属高电离能元素的信号增强效果较弱; 另一方面放电脉冲 LIBS^[5]、微波辅助 LIBS^[6]和激光诱导荧光 LIBS^[7]等设备被开发用于提高检测灵敏度, 但是这也增加了仪器的复杂度和经济成本。因此, 急需开发一种简单有效的 LIBS 液体分析技术。

光学信号纳米颗粒增强技术是一种将激光作用于沉积有纳米颗粒的基底表面时产生局部增强的电磁场, 从而实现几或几十倍的接收信号增强技术。目前, 在纳米颗粒增强激光诱导击穿光谱技术(nanoparticle enhanced laser induced breakdown spectroscopy, NELIBS)方面研究较少。De Giacomo 等^[8]将 Ag 胶状液滴在金属 Al 板上, 发现激光诱导等离子体的光谱信号提高 1~2 个数量级, 并且增强效果受纳米粒子尺寸和浓度影响不大。Wen 等^[9]将纳米颗粒与固相基底结合用于 LIBS 液体检测, 得出粒径 20 nm 的金纳米颗粒对

收稿日期: 2020-06-30, 修订日期: 2020-11-05

基金项目: 兵团中青年科技创新领军人才项目(2018CB016)资助

作者简介: 郭梅, 女, 1991年生, 石河子大学机械电气工程学院讲师 e-mail: guomei@shzu.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: dhwsg123@sina.com

溶液中 Cr、Pb 和 Cu 元素的 LIBS 信号增强效果明显, 检测限(limit of detection, LOD)分别降低到 0.5, 0.5 和 1.1 mg · kg⁻¹。

本研究主要目的是通过金纳米颗粒增强生物炭中水溶性 P 元素在疏水性聚乙烯平板基底下的 LIBS 信号灵敏度和检测限。应用单变量校正曲线法和多变量非线性支持向量回归(support vector regression, SVR)算法实现生物炭中植物可吸收态 P 元素的精确定量分析。

1 实验部分

1.1 LIBS 装置

LIBS 系统中烧蚀源为一台调 Q 的 Nd:YAG 固体激光器, 激发波长为 1 064 nm, 最大频率为 2 Hz, 脉宽为 10 ns, 最大激发能量为 100 mJ。光谱仪为 7 通道电荷耦合光谱仪, 分辨率为 0.05 nm, 波段为 187.78~982.29 nm。本研究中, 针对激光脉冲能量波动对谱线强度影响问题, 将激光能量设为 100 mJ, 单点光斑大小设为 200 μm。为了避免灼致辐射发射, 探测器相对于激光脉冲的延迟时间为 0.7 μs。

1.2 AuNPs 制备

使用柠檬酸盐还原法制备金纳米颗粒溶胶^[9]。为制备不同粒径的金纳米颗粒, 将柠檬酸钠的添加量分别调节为 1.00, 0.40 和 0.30 mL。所制备的 3 种不同粒径金纳米颗粒溶液在去离子水稀释 5 倍后采用紫外-可见吸收光谱进行表征, 得到 3 种金纳米颗粒粒径分别为 45, 73 和 105 nm。

1.3 样品制备

从南京智融联科技有限公司获取规模化生产农作物秸秆基生物炭 13 个批次(每批次约 5 kg)。参照 NY/T 1121.16—2006(土壤检测第 16 部分: 土壤水溶性盐总量的测定)制备生物炭水溶液。具体过程如图 1 所示, 同时采用电感耦合等离子体质谱仪测定溶液中 P 元素浓度, 将该测定值作为标准参考。

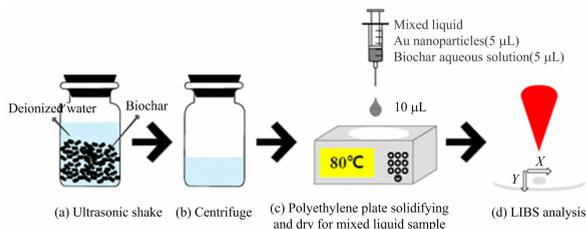


图 1 样品预处理过程示意图

Fig. 1 Schematic diagram of sample pretreatment process

1.4 评价标准

采用相关性决定系数(R^2)、均方根误差(RMSE)、预测相对标准偏差(relative standard deviation of prediction set, RSDP)、预测平均误差(averaged error of prediction set, ARP)和检测限(LOD)进行定量分析模型评价^[10-11]。相关性决定系数(R^2)包括校正集决定系数(R_{ca}^2)和预测集决定系数(R_p^2), 均方根误差(RMSE)包括校正集均方根误差(RMSEC)和预测集均方根误差(RMSEP)。 R^2 , RMSE, RSDP,

ARP 和 LOD 计算公式如式(1)~式(5)

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y}_i)^2} \quad (1)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (2)$$

$$RSDP = \frac{RMSEP}{y_i} \quad (3)$$

$$ARP = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n |\hat{y}_i - \bar{y}_i| \quad (4)$$

$$LOD = \frac{3\delta}{S} \quad (5)$$

各式中 y_i , \bar{y}_i 和 \hat{y}_i 分别为测定值、均值和预测值, n 为样本数量; δ 和 S 分别为背景标准偏差和单变量校正曲线斜率。背景标准偏差采用分析线基线光谱作为对应样品分析元素背景光谱数据。LOD 越小即该技术的检测灵敏度越高。若 R_p^2 越大, RMSEP 越小(或 RSDP 越小或 ARP 越小), 表明模型预测效果越好。

2 结果与讨论

2.1 AuNPs 液滴形貌分析

样品液滴在聚乙烯平板表面干燥后形成的固体替代层的均匀性对 LIBS 光谱的代表性具有重要意义。为此, 采用 CMOS 相机分别获取了 3 种(45, 73 和 105 nm)粒径金纳米颗粒混合液滴干燥后的形貌, 采用热图分别对样品表面混合液滴分散情况进行展示, 如图 2 所示。

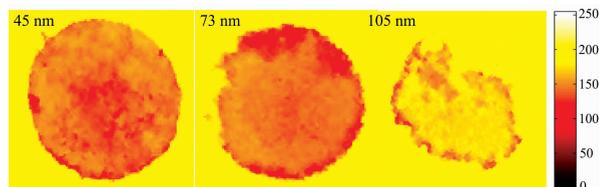


图 2 样品液滴形貌分析

Fig. 2 Analysis of sample droplet morphology

由图 2 可知, 3 种样品液滴干燥后均呈现为圆形斑点, 45 nm 金纳米颗粒分散在整个圆形斑点表面, 73 nm 金纳米颗粒未分散在对应圆形斑点左侧位置, 105 nm 金纳米颗粒未分散在对应圆形斑点左下方和右上方位置。表明 73 和 105 nm 金纳米颗粒在干燥过程中由于比重较大更容易发生聚集和沉淀效应, 可能会使得 LIBS 光谱信号增强稳定性发生变化。45 nm 金纳米颗粒对应液滴的灰度值分布在 [100, 150] 区间内, 分布相对均匀; 75 nm 和 105 nm 金纳米颗粒对应液滴的灰度值在其聚集的边线弧上较小, 分布均匀性较差。表明随着金纳米颗粒粒径增大, 液滴表面金纳米颗粒聚集越严重, 增强后 LIBS 光谱信号稳定性越差。

2.2 AuNPs 信号增强

为避免生物炭溶液在基底表面严重的“咖啡环效应”, 选

取具有疏水性的聚乙烯平板作为固液转换基底。同时,利用 3 种粒径金纳米颗粒对 LIBS 光谱信号进行增强分析,4 条分析谱线谱峰形貌特征如图 3 所示。

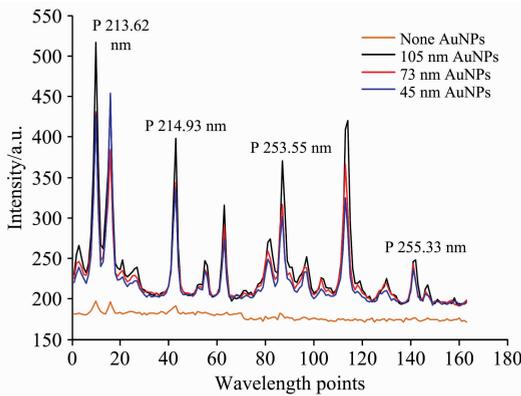


图 3 不同粒径金纳米颗粒的信号增强效果

Fig. 3 Signal enhancement effect of gold nanoparticles with different sizes

由图 3 可知,橙色线为生物炭水溶液的单纯样品光谱,而蓝、红和黑色线为生物炭水溶液分别与 45, 73 和 105 nm 粒径金纳米颗粒的混合样品光谱。观察发现,当直接将生物炭水溶液滴在基底表面时,其 LIBS 光谱仅在分析线 P 213.62 nm 和 P 214.93 nm 处有较弱的发射谱峰,而在 P 253.55 nm 和 P 255.33 nm 处均无明显发射谱峰。原因可能是生物炭水溶液中 P 元素浓度较低且电离能较大。然而,3 种金纳米颗粒增强后的 LIBS 光谱在各分析线处均出现明显发射光谱谱峰。并且,随着金纳米颗粒粒径增加,4 条分析线强度也逐渐变大,但基线基本保持不变。表明随着金纳米颗粒粒径增加,光谱信噪比逐渐增大。

2.3 单变量校正曲线模型

基于以上分析可知,不同粒径金纳米颗粒对生物炭水溶液液滴干燥后形貌以及 LIBS 光谱影响较大。为此,选取了 P 213.62 nm, P 214.93 nm, P 253.55 nm 和 P 255.33 nm 处 4 条分析线光谱分别构建光谱信号增强前后的单变量校正曲线模型,分别如图 4(a—d) 所示。同时选取预测集样品对单变量校正模型的实际预测效果进行验证,结果如表 1 所示。

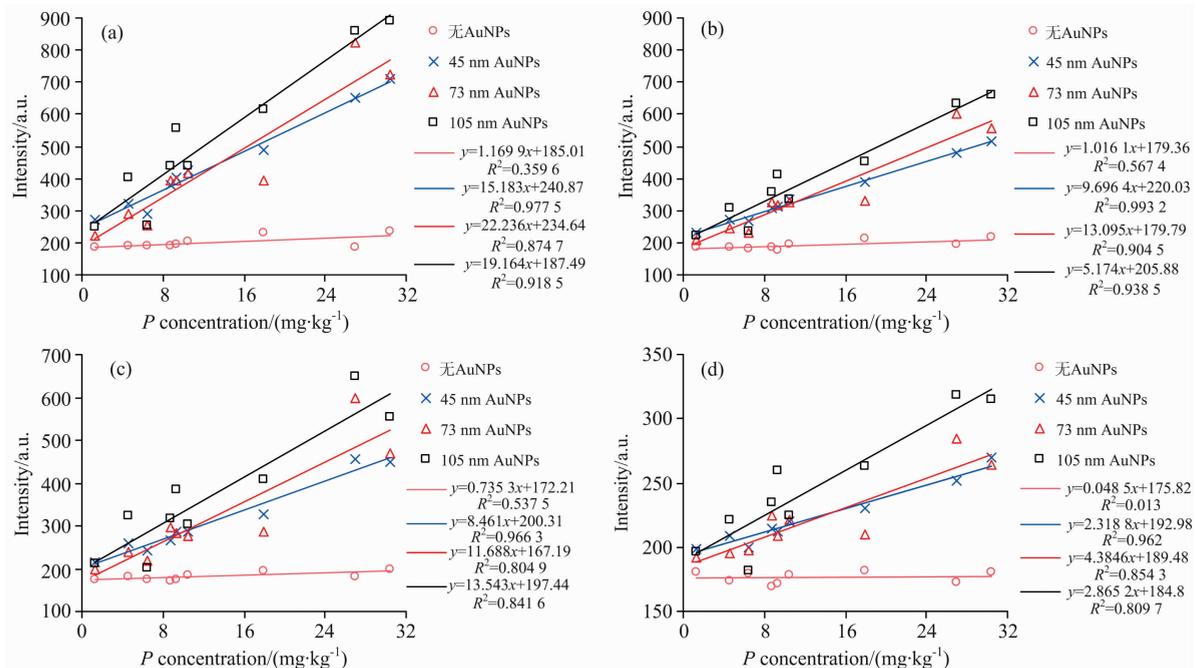


图 4 单变量校正曲线模型

(a): P 213.26 nm; (b): P 214.93 nm; (c): P 253.55 nm; (d): P 255.33 nm

Fig. 4 Univariate model

(a): P 213.26 nm; (b): P 214.93 nm; (c): P 253.55 nm; (d): P 255.33 nm

对于定标曲线模型,3 种金纳米颗粒增强后的 P 元素单变量校正曲线相关性决定系数均大于原始生物炭溶液模型,并且 45 nm 粒径金纳米颗粒的单变量校正曲线模型的相关性决定系数最高,对应的 LOD 值最低,分别为 1.676, 2.439, 3.935 和 9.184 $\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。原因可能是:一方面金纳米颗粒增加了 P 元素光谱信噪比,从而提高了建模效果,降低了检测限;另一方面随着金纳米颗粒粒径逐渐变大,其聚集效应

更加明显,从而使得光谱信号增强的稳定性变差,降低了模型的检测性能。

对于 45 nm 金纳米颗粒的 4 条单变量校正曲线,其预测模型的 RSDP 分别为 19.37%, 14.90%, 25.92% 和 22.70%。表明 45 nm 金纳米颗粒下 P 214.93 nm 的单变量模型效果最优。原因主要是 P 213.62 nm 和 P 253.55 nm 处两条分析线光谱附近均有较多杂峰,致使这两个位置分析线

表 1 不同粒径金纳米颗粒增强下单变量校正曲线模型效果
Table 1 Effect of univariate model enhanced by different size gold nanoparticles

| 分析线 | AuNPs | R_{cal}^2 | RMSEC/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | LOD/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | R_p^2 | RMSEP/ ($\text{mg} \cdot \text{kg}^{-1}$) | RSDP/% |
|-----------|--------|-------------|--|--|---------|--|--------|
| 213.62 nm | 无 | 0.360 | 7.593 | 13.897 | 0.962 | 2.572 | 25.86 |
| | 45 nm | 0.977 | 1.425 | 1.676 | 0.921 | 1.927 | 19.37 |
| | 73 nm | 0.875 | 3.359 | 3.419 | 0.338 | 5.579 | 56.09 |
| | 105 nm | 0.919 | 2.708 | 2.287 | 0.584 | 4.678 | 47.03 |
| 214.93 nm | 无 | 0.567 | 6.240 | 12.295 | 0.892 | 2.265 | 22.77 |
| | 45 nm | 0.993 | 0.784 | 2.439 | 0.943 | 1.482 | 14.90 |
| | 73 nm | 0.904 | 2.933 | 2.454 | 0.299 | 5.458 | 54.87 |
| | 105 nm | 0.939 | 2.352 | 2.447 | 0.613 | 4.543 | 45.67 |
| 253.55 nm | 无 | 0.538 | 6.452 | 11.611 | 0.880 | 2.820 | 28.35 |
| | 45 nm | 0.966 | 1.741 | 3.935 | 0.833 | 2.578 | 25.92 |
| | 73 nm | 0.805 | 4.191 | 4.279 | 0.217 | 6.068 | 61.00 |
| | 105 nm | 0.842 | 3.776 | 4.491 | 0.505 | 5.203 | 52.31 |
| 255.33 nm | 无 | 0.013 | 9.426 | 349.031 | 0.015 | 6.940 | 69.77 |
| | 45 nm | 0.962 | 1.849 | 9.184 | 0.906 | 2.258 | 22.70 |
| | 73 nm | 0.810 | 4.139 | 12.702 | 0.028 | 7.838 | 78.80 |
| | 105 nm | 0.854 | 3.621 | 12.337 | 0.540 | 6.010 | 60.42 |

谱峰发生重叠, 而 P 255.33 nm 处分析线光谱强度和信噪比均低于 P 214.93 nm。

2.4 多变量回归模型

为进一步提高单变量校正曲线模型精度, 选取 45 nm 粒径金纳米颗粒信号增强后的 P 元素 4 条发射线谱峰展宽波段附近光谱构建多变量非线性 SVR 模型。同时, 为去除建模光谱中多重相关性变量和无信息变量, 采用弹性网络法 (ElasticNet, EN) 提前进行特征变量提取。SVR 模型参数设置如下: 核函数选用 RBF 核, 参数 c 和 g 采用网格法寻优。EN 参数设置如下: 交互验证 CV 值设为 9, 正则化权重系数设

为 0.1~1, 间隔设为 0.1。变量提取过程和结果如图 5 所示。

由图 5(a)可知, 当正则化权重由 0.1 逐渐增加至 1 时, 即 L2 正则化(岭回归)权重减小而 L1 正则化(套索回归)权重增加, 发现交互验证的 RMSECV 逐渐降低, 选取的特征变量数也逐渐减少。表明正则化系数为 1 时, 交互验证模型效果最优, 所提取的特征变量包含了 4 条谱峰展宽波段的主要有效信息。由图 5(b)可知, 所提取的 3 个特征变量(红圈标记)分别位于 214.89, 214.93 和 214.97 nm, 其中 214.93 nm 为 P 元素单变量校正曲线中最优模型对应的分析线光谱。

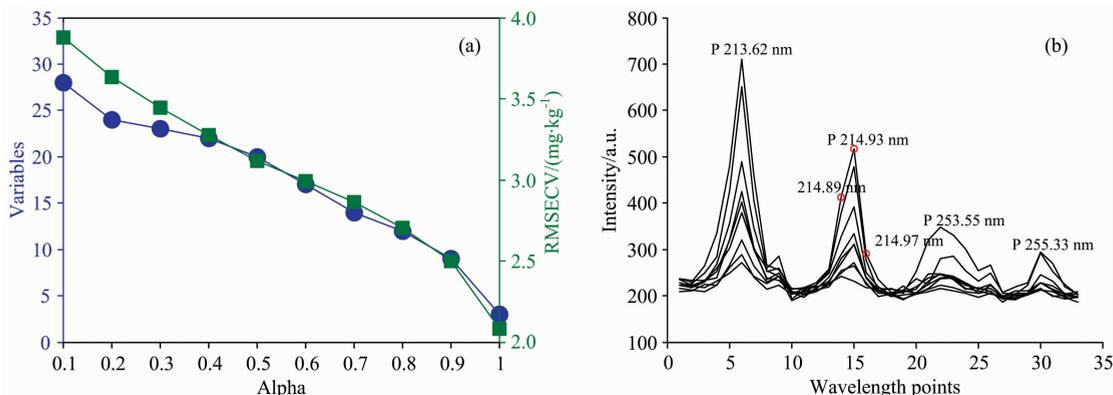


图 5 弹性网络法提取特征变量

Fig. 5 Selected feature variables using ElasticNet

基于以上 3 个特征变量构建 SVR 模型, 当网格法寻优参数 c 和 g 分别为 90.509 7 和 0.176 78 时, 交互验证模型的 RMSECV 降至最低值 $0.859 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$, 如图 6(a)所示。此时, 模型效果达到最优, 预测集的 ARP 和 RSDP 值分别为 5.40% 和 11.09%, 如图 6(b)所示。相较于分析线 P 214.93 nm 的单变量校正曲线, 弹性网络-支持向量回归 (ElasticNet-

support vector regression, EN-SVR) 模型的 RSDP 下降了 3.81%, 其主要归因于 SVR 模型利用了更多的有效信息变量, 并且 SVR 模型能够在一定程度上克服激光与物质之间的非线性基体效应影响。同时, 通过与表 2 中相关文献模型数据比较发现: 预测结果好于 Marangoni 等报道结果^[13], 但劣于 Vieira 等文献^[12]结果。分析原因, 一方面所测定的生物

炭中 P 元素含量明显较低, LIBS 光谱在经过纳米颗粒信号增强后的信噪比可能仍低于二者文献结果; 其次 Vieira 等^[12] 不仅采用辉光放电技术对传统单脉冲 LIBS 信号进行增

强以进一步增强 P 元素信噪比, 同时将肥料样品和含 P_2O_5 矿石标准样品进行混合以减小基体效应影响。

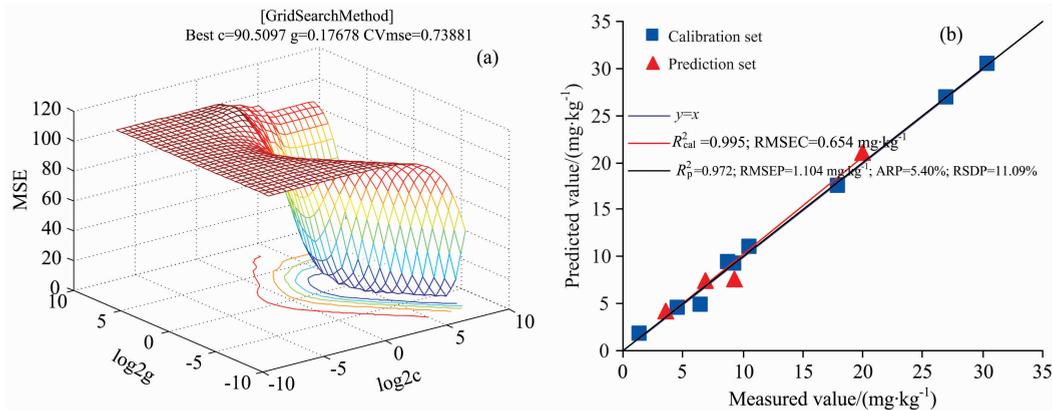


图 6 最优特征多变量回归模型结果

(a): SVR; (b): 预测集 ARP 和 RSDP

Fig. 6 The optimal result of the characteristic multivariate regression model

(a): SVR; (b): ARP and RSDP of predict

表 2 相关文献中 P 元素 LIBS 定标模型结果比较

Table 2 Comparison of the results of LIBS calibration model for phosphorus in related literatures

| 样品 | 设备 | 浓度/(mg·kg ⁻¹) | 分析方法 | ARP/% | RSDP/% | 参考文献 |
|-----|-----------|---------------------------|--------|-------|--------|------|
| 生物炭 | 单脉冲 LIBS | <30.42 | EN-SVR | 5.40 | 11.09 | 本文 |
| 土壤 | 辉光放电 LIBS | <333 000 | 单变量校正法 | — | 8 | [12] |
| 肥料 | 单脉冲 LIBS | <200 000 | 单变量校正法 | 15 | — | [13] |

3 结 论

为获取农业生物炭水溶液中 P 元素的 LIBS 最佳分析线光谱信号, 采用 3 种粒径金纳米颗粒对其 LIBS 信号进行增强对比研究。对比 CMOS 热图分布发现 73 和 105 nm 粒径金纳米颗粒容易发生聚集效应, 从而导致光谱稳定性不如 45 nm 粒径金纳米颗粒增强后的 LIBS 光谱。同时, 通过比较 3 种粒径金纳米颗粒增强后的 LIBS 谱线, 发现随着粒径增大,

光谱信号强度也逐渐增强, 信噪比变大。通过对比 4 种元素在不同粒径金纳米颗粒信号增强后的单变量校正曲线模型效果, 得出 45 nm 粒径金纳米颗粒增强后的 P 元素的 LIBS 分析线光谱信号最优。并选用该粒径纳米颗粒增强后的 4 条分析谱线展宽波段光谱构建多变量 EN-SVR 模型, 模型效果好于单变量校正曲线模型, 并与相关文献报道结果相当。表明 NELIBS 技术结合 EN-SVR 模型可以用于农业生物炭中水溶态 P 元素的精准定量检测。

References

- [1] ZHANG Zhong-feng, ZHOU Long-wu, XU Guang-ping, et al(张中峰, 周龙武, 徐广平, 等). Guangxi Sciences(广西科学), 2018, 25(5): 149.
- [2] Carranza J E, Fisher B T, Yoder G D, et al. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2001, 56(6): 851.
- [3] Zhu D, Wu L, Wang B, et al. Applied Optics, 2011, 50(29): 5695.
- [4] Lin Q, Wei Z, Xu M, et al. RSC Advances, 2014, 4(28): 14392.
- [5] Zhu D, Chen J, Lu J, et al. Analytical Methods, 2012, 4(3): 819.
- [6] Liu Y, Baudelet M, Richardson M, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2010, 25(8): 1316.
- [7] Li C, Hao Z, Zou Z, et al. Optics Express, 2016, 24(8): 7850.
- [8] De Giacomo A, Dellaglio M, Gaudiuso R, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31(8): 1566.
- [9] Wen X, Lin Q, Niu G, et al. Applied Optics, 2016, 55(24): 6706.
- [10] Ping Y, Ran Z, Wen Z, et al. Food Chemistry, 2019, 272: 323.
- [11] Xue J, Yang Z, Han L, et al. Applied Energy, 2015, 137: 18.

[12] Vieira A L, Silva T V, De Sousa F S, et al. *Microchemical Journal*, 2018, 139: 322.

[13] Marangoni B S, Silva K S, Nicolodelli G, et al. *Analytical Methods*, 2016, 8(1): 78.

Quantitative Determination of Water-Soluble P in Biochar Based on NELIBS Technology and EN-SVR Model

GUO Mei^{1, 2}, ZHANG Ruo-yu^{2, 3}, ZHU Rong-guang^{2, 3}, DUAN Hong-wei^{1, 2*}

1. School of Agricultural Engineering, Jiangsu University, Zhenjiang 212013, China

2. College of Mechanical and Electrical Engineering, Shihezi University, Shihezi 832003, China

3. Key Laboratory of Northwest Agricultural Equipment, Ministry of Agriculture and Rural Affairs, Shihezi 832003, China

Abstract Biochar can provide many available phosphorus (P) that can be absorbed and utilized by plants. In this paper, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) was used to detect water-soluble P in straw based biochar quantitatively. To reduce the serious “coffee ring effect” on the substrate’s surface after droplet drying, hydrophobic polyethylene plate was selected as the liquid-solid conversion substrate. To solve the problem of the low sensitivity of LIBS signal of water-soluble P element in biochar, the signal enhancement performance of three kinds of Au nanoparticles (AuNPs) on four analytical lines of P element was studied and discussed. The results show that Au nanoparticles with large particle size (73 and 105 nm) are more prone to the aggregation effect, and the spectral signal-to-noise ratio is large. Furthermore, the P element’s univariate calibration curve models enhanced by three kinds of particle size Au nanoparticles were compared and analyzed. The results show that the univariate calibration curve models with 45 nm Au nanoparticles signal enhancement are the best. Finally, the four enhanced spectral broadening bands enhanced by the Au nanoparticles were used to develop the ElasticNet-support vector regression (EN-SVR) model. The average error of the prediction set (ARP) and the relative standard deviation of the prediction set (RSDP) of the optimal model were 5.40% and 11.09%, respectively. The results show that nanoparticle enhanced laser induced breakdown spectroscopy (NELIBS) combined with the EN-SVR model can be used for the accurate quantitative determination of water-soluble P in biochar.

Keywords Laser induced breakdown spectroscopy; Au nanoparticles; Biochar; Phosphorus; ElasticNet-Support vector regression

(Received Jun. 30, 2020; accepted Nov. 5, 2020)

* Corresponding author