

doi:10.6041/j.issn.1000-1298.2019.02.033

小麦秸秆中 K 和 Na 元素 LIBS 同步定量分析研究

段宏伟 韩鲁佳 黄光群

(中国农业大学工学院, 北京 100083)

摘要: 快速分析小麦秸秆中 K 和 Na 元素含量对提高其燃烧效率具有重要的现实意义。选用华北地区 29 个小麦秸秆代表性样本作为研究对象,以电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)量测结果作为标准值,探讨激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对小麦秸秆中 K 和 Na 元素含量进行定量预测分析的可行性。为提高模型定量分析精度,首先分别选取 K 和 Na 分析线附近波段光谱作为定标模型原始光谱数据,对比基线校正(BC)、归一化(Norm)与中心化(MC)相互组合算法对 LIBS 光谱降噪效果影响,分析比较线性建模方法:偏最小二乘回归(PLSR)和非线性建模方法:增强型反向传播人工神经网络(BP-ADaboost)对预处理后光谱数据的适用性。研究结果发现,与 PLSR 模型相比较,小麦秸秆中 K 和 Na 的 BP-ADaboost 最优模型效果均较好,其预测决定系数 R_p^2 分别为 0.908 和 0.979,预测均方根误差分别为 2.388 g/kg 和 0.138 g/kg,相对分析误差分别为 2.358 和 4.203。结果表明,LIBS 技术能用于小麦秸秆中 K 和 Na 的同步快速定量分析。

关键词: 小麦秸秆; 元素含量预测; 光谱降噪; 偏最小二乘回归; 增强型反向传播人工神经网络; 激光诱导击穿光谱
中图分类号: S210 **文献标识码:** A **文章编号:** 1000-1298(2019)02-0290-07

Simultaneous Quantitative Analysis of Potassium and Sodium in Wheat Straw Using LIBS

DUAN Hongwei HAN Lujia HUANG Guangqun

(College of Engineering, China Agricultural University, Beijing 100083, China)

Abstract: It is of great practical significance to rapidly analyze the content of potassium (K) and sodium (Na) in wheat straw for improving its combustion efficiency. And totally 29 representative wheat straw samples collected from North China were chosen as the research objects. Based on the standard values measured by inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS), laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) was used for the quantitative analysis of K and Na contents in wheat straw. In order to improve the accuracy of quantitative analysis, the spectral bands around the analytical lines of K and Na were primarily confirmed as original spectral data of the calibration models, respectively. The effects of baseline correction (BC), normalization (Norm) and mean-centering (MC) on LIBS spectral denoising were compared. Moreover, the applicability of partial least squares regression (PLSR) and Adaboost backpropagation artificial neural network (BP-ADaboost) for preprocessed spectral data was compared and analyzed. Results showed that when compared with PLSR models, the BP-ADaboost models of potassium and sodium in wheat straw both had better effects, yielding R_p^2 of 0.908 and 0.979, root mean square error of prediction set of 2.388 g/kg and 0.138 g/kg, relative percent deviation of 2.358 and 4.203, respectively. Therefore, LIBS technique can be used for the simultaneous quantitative analysis of K and Na in wheat straw.

Key words: wheat straw; element content prediction; spectral denoising; partial least squares regression; Adaboost backpropagation artificial neural network; laser induced breakdown spectroscopy

收稿日期: 2018-08-29 修回日期: 2018-10-07

基金项目: 教育部创新团队发展计划项目(IRT1293)和欧盟框架计划项目(690142)

作者简介: 段宏伟(1989—),男,博士生,主要从事生物质资源利用研究,E-mail: dhwsg123@cau.edu.cn

通信作者: 黄光群(1979—),男,副教授,博士生导师,主要从事生物质资源利用研究,E-mail: huanggq@cau.edu.cn

0 引言

作为一种清洁可再生能源, 秸秆已成为我国生物质资源燃烧发电利用的重要组成部分。与烟煤燃料相比, 生物质秸秆中硫、氮和碳含量较低, 钾(K)和钠(Na)含量较高。秸秆直燃发电虽然能够减少环境中二氧化硫、氮氧化物和二氧化碳的排放, 但高浓度的碱金属容易引发结渣问题, 从而对秸秆燃烧效率产生巨大影响。由于不同产地、不同种类秸秆中碱金属含量不同, 能够表征秸秆燃料结渣程度的碱性氧化物指数也会有所差别^[1]。因此, 生物质秸秆中碱金属 K 和 Na 的元素定量分析具有重要意义。

与传统原子光谱分析技术相比, 激光诱导击穿光谱(Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术具有不需要对样品进行繁琐预处理以及能够同时进行多元素快速分析的优点, 已在土壤、植物和农产品等多个方向的农业领域中广泛应用^[2-11]。然而, 目前 LIBS 在生物质秸秆基础组成和特性方面的研究报道较少。原因可能是: 对于农业物料样本, 样品中各元素分析线光谱极易受到复杂的基体效应和自吸收/自蚀影响, 从而较大程度地降低模型预测精度。合适的光谱预处理能够有效减弱因基体效应引发的光谱扰动^[12-14], 回归方法(线性/非线性)的合理选取也有利于建立更稳健的光谱定标模型。因此, LIBS 光谱数据预处理和建模方法的选取对快速准确定量分析生物质秸秆中 K 和 Na 元素含量具有重要意义。

常用的原子光谱预处理方法主要包括基线校正(Baseline correction, BC)、归一化(Normalization, Norm)、中心化(Mean-centering, MC)、导数法和多元散射校正等方法。由于 LIBS 光谱仪采集通道数较多, 不同通道之间基线差别较大, 且光谱仪中暗电流噪声可能使所获取光谱发生基线偏移, 同时考虑到光谱仪工作时微弱光程差异可能引起光谱变化, 因此, 本文主要选取基线校正、归一化和中心化相互组合算法作为小麦秸秆中 K 和 Na 的 LIBS 光谱预处理方法。在常用的多元建模方法中, 线性建模方法偏最小二乘回归(Partial least squares regression, PLSR)能够同时对光谱和化学分析值进行主成分降维, 所构建的定标模型稳健性较好; 非线性建模方法增强型反向传播人工神经网络(Adaboost backpropagation artificial neural network, BP-ADaboost)通过将多个 BP 神经网络作为弱分类器构建成强学习器, 从而克服 BP 神经网络容易陷入

局部最优和过拟合的缺陷, 因而具有较好的非线性拟合性能。因此, 可将 PLSR 和 BP-ADaboost 作为小麦秸秆中 K 和 Na 含量的线性和非线性建模方法。

本文选用我国华北地区小麦秸秆作为研究对象, 通过查询 NIST 数据库确认 K 和 Na 分析线位置及对应波段, 分别采用基线校正、归一化与中心化相互组合算法对 LIBS 光谱进行预处理, 对比不同预处理算法对小麦秸秆中 K 和 Na 的 LIBS 光谱降噪效果的影响, 同时分析比较线性建模方法 PLSR 和非线性建模方法 BP-ADaboost 对预处理后光谱数据的适用性。

1 材料与方 法

1.1 样品采集与制备

29 个代表性小麦秸秆样本采自我国山东省、山西省、天津市和河北省。小麦秸秆切碎后置于 45℃ 干燥箱中干燥至质量恒定, 经 WKF-130 型粉碎机粉碎后过 20 目筛, 放入自封袋中备用。

1.2 K 和 Na 含量测定

取每个制备样品约 0.50 g, 与 7.00 mL 浓硝酸消解液混合置于密闭的微波消解系统(意大利 Milestone touch 公司)进行消解处理, 再于 160℃ 加热板上赶酸后, 将消解液转移到 100.00 mL 容量瓶中定容。配置对应浓度的 K 和 Na 的标准曲线, 使用 PE NexION 300 型电感耦合等离子体发射光谱仪对消解液中 K 和 Na 含量进行测定。每个样品重复测定 2 次, 最终以平均值作为 K 和 Na 含量标准值。

1.3 光谱采集

LIBS 光谱采集使用 ChemReveal 3764 型台式 LIBS 激光光谱仪, 其主要包括 Nd:YAG 钕铝石榴石晶体激光器(激发波长 1 064 nm)、中阶梯光栅光谱仪(Echelle)、7 通道电荷耦合(CCD)光谱探测器(波长 190~950 nm, 分辨率 0.05 nm)、数字延迟发生器、精密旋转仪、计算机、反射镜、透镜和光纤等。

光谱采集前, 首先将环境气体设置为氩气, 激光器脉冲聚焦调节在样品表面下 2 mm, 以防止氩气被击穿。针对激光脉冲能量波动对谱线强度的影响, 将激光能量设为最大能量的 15%, 单点激光重复烧蚀次数设为 20。为获取最佳的光谱强度和信背比, 探测器相对于激光脉冲的延迟时间为 1 μs。同时将单个样品的光谱采集点数设为 80, 单个点的光斑直径设为 400 μm, 以减少样品不均匀性带来的误差。

光谱采集时,扫描器按照设定路径逐点扫描,并依次获取每个点在 187.781 ~ 982.287 nm 波段内的光谱信息,扫描完成后将最终获取的 80 个点的平均光谱作为该样品光谱。制备样品从自封袋中取出后,均匀填满直径和深度为 30 mm 和 7 mm 的铝盖,以 20 t 压力将样品压制成紧实、平整的片状,以防止光谱采集过程中的样品飞溅。

1.4 模型及效果评价

对于获取的小麦秸秆中 K 和 Na 的 LIBS 光谱数据,分别选用不同的光谱预处理方法对其进行降噪处理,并对预处理后光谱分别构建偏 PLSR 和 BP-ADaboost^[12,15] 模型,建模过程中采用留一法进行模型的交互验证以确保建模精度。为验证模型性能,选用 7 个具有代表性的小麦秸秆样本进行预测,并将预测结果与 ICP-MS 测定结果对比分析。模型效果分析主要由决定系数 R^2 、均方根误差和相对分析误差进行评价^[16]。决定系数 R^2 又分为校正决定系数 R_{cal}^2 、交互验证决定系数 R_{cv}^2 和预测决定系数 R_p^2 。均方根误差又分为校正均方根误差、交互验证均方根误差和预测均方根误差。

交互验证决定系数越大,交互验证均方根误差越小,则建模效果越好;预测决定系数越大,预测均方根误差越小,则模型预测效果越好。若相对分析误差大于 3,表明模型的预测效果较好,可以用于实际检测;若相对分析误差在 2.25 ~ 3 范围内,说明利用模型能够进行定量分析,基本满足实际检测需求;若相对分析误差在 1.75 ~ 2.25 范围内,说明模型预测效果一般,基本可以定量分析;若相对分析误差小于 1.75,则模型难以进行定量分析^[16]。

1.5 数据处理和分析

原子发射光谱的数据统计、降噪和建模分析分别基于 ChemLytics 和 Matlab 2014a 软件平台完成。

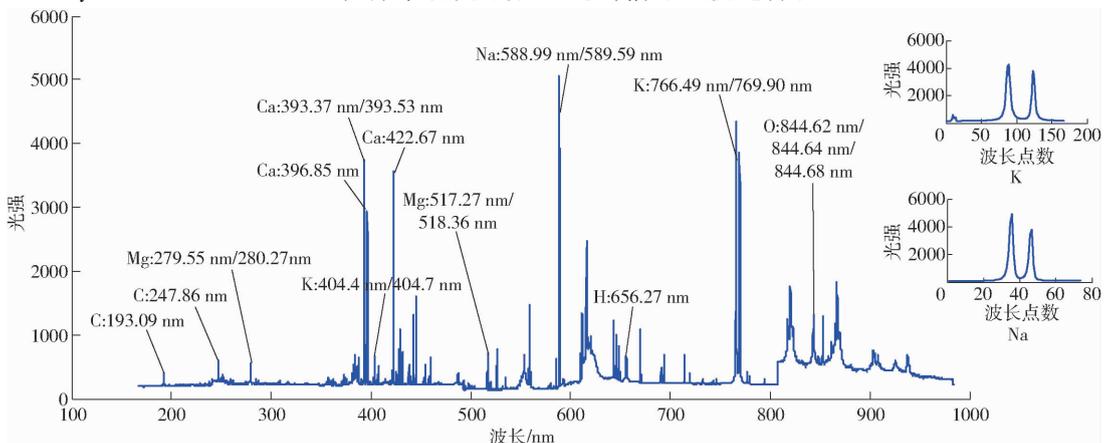


图1 小麦秸秆样品平均光谱

Fig. 1 Averaged spectrum of wheat stalk samples

利用软件 Office 2013、Origin 9.1 和 Matlab 2014a 分别制作图表。

2 结果与分析

2.1 K 和 Na 含量统计分析

将采集到的 29 个代表性小麦秸秆样本按照元素含量递增方式排序后,以 3:1 的比例选取 22 个样本作为建模校正集,剩余 7 个样本作为预测集,小麦秸秆中 K 和 Na 的含量(质量比)统计结果如表 1 所示。

表1 小麦秸秆钾和钠含量统计结果

Tab.1 Content statistical result of K and Na

		in wheat straw				g/kg
元素	样品集	最大值	最小值	平均值	标准偏差	
K	校正集(22)	40.70	14.45	21.74	6.97	
	预测集(7)	32.08	15.10	21.20	5.63	
Na	校正集(22)	2.96	0.10	0.63	0.71	
	预测集(7)	1.81	0.14	0.54	0.58	

2.2 小麦秸秆 LIBS 光谱解析

小麦秸秆主要由纤维素、半纤维素、木质素以及少量无机物组成,其主要包含 C、H、O、K、Na、Ca 和 Mg 等元素。LIBS 仪器获取的 29 个小麦秸秆样品中各元素的平均光谱如图 1 所示。由图 1 结合 NIST 数据库得出 C、H、O、K、Na、Ca 和 Mg 7 种元素的 19 条分析谱线参数如表 2 所示,主要包括信号强度、能级结构、统计权重、跃迁概率、上下能级能量。观察发现,对于同种元素:当上下能级能量相同时,原子跃迁概率一般近似相同;当上能级相同时,下能级越高,跃迁概率一般越低;而当下能级相同时,上能级越低,跃迁概率一般越高。并且,对于同种元素同一类型的原子(如 C I、K I、Ca II 等):上下能级差越大,上下能级统计权重比值越小,原子越难被激发,信号强度越低。

表 2 小麦秸秆中主要元素分析线光谱参数

Tab. 2 Spectroscopic parameters of analytical lines of main elements in wheat stalk

波长/nm	元素	信号强度	能级结构	统计权重		跃迁概率/s ⁻¹	上下能级能量/eV	
				下能级	上能级		上能级	下能级
193.09	C I	423.5	2s ² 2p ²¹ D ₂ →2s ² 2p3s ¹ P ^o ₁	5	3	3.39 × 10 ⁸	1.26	7.68
247.86	C I	607.5	2s ² 2p ²¹ S ₀ →2s ² 2p3s ¹ P ^o ₁	1	3	2.80 × 10 ⁷	2.68	7.68
656.27	H I	666.5	2s ² S _{1/2} →3p ² P ^o _{1/2}	2	2	2.24 × 10 ⁷	10.20	12.09
844.62	O I	1320.5	2s ² 2p ³ (⁴ S ^o)3s ³ S ^o ₁ →2s ² 2p ³ (⁴ S ^o)3p3P ₀	3	1	3.22 × 10 ⁷	9.52	10.99
844.64	O I	1320.5	2s ² 2p ³ (⁴ S ^o)3s ³ S ^o ₁ →2s ² 2p ³ (⁴ S ^o)3p3P ₂	3	5	3.22 × 10 ⁷	9.52	10.99
844.68	O I	1320.5	2s ² 2p ³ (⁴ S ^o)3s ³ S ^o ₁ →2s ² 2p ³ (⁴ S ^o)3p3P ₁	3	3	3.22 × 10 ⁷	9.52	10.99
404.40	K I	691.7	3p ⁶ 4s ² S _{1/2} →3p ⁶ 5p ² P ^o _{3/2}	2	4	1.16 × 10 ⁶	0	3.06
404.70	K I	519.5	3p ⁶ 4s ² S _{1/2} →3p ⁶ 5p ² P ^o _{1/2}	2	2	1.07 × 10 ⁶	0	3.06
766.49	K I	3589.4	3p ⁶ 4s ² S _{1/2} →3p ⁶ 4p ² P ^o _{1/2}	2	4	3.80 × 10 ⁷	0	1.62
769.90	K I	3877.3	3p ⁶ 4s ² S _{1/2} →3p ⁶ 4p ² P ^o _{1/2}	2	2	3.75 × 10 ⁷	0	1.61
588.99	Na I	5029.6	2p ⁶ 3s ² S _{1/2} →2p ⁶ 3p ² P ^o _{3/2}	2	4	6.16 × 10 ⁷	0	2.10
589.59	Na I	3886.1	2p ⁶ 3s ² S _{1/2} →3p ⁶ 3p ² P ^o _{1/2}	2	2	6.14 × 10 ⁷	0	2.10
393.37	Ca II	3768.3	3p ⁶ 4s ² S _{1/2} →3p ⁶ 4p ² P ^o _{3/2}	2	4	1.47 × 10 ⁸	0	3.15
396.85	Ca II	2951.9	3p ⁶ 4s ² S _{1/2} →3p ⁶ 4p ² P ^o _{1/2}	2	2	1.40 × 10 ⁸	0	3.12
422.67	Ca I	3590.1	3p ⁶ 4s ²¹ S ₀ →3p ⁶ 4s4p ¹ P ^o ₁	1	3	2.18 × 10 ⁸	0	2.93
279.55	Mg II	566.9	3s ² S _{1/2} →3p ² P ^o _{3/2}	2	4	2.60 × 10 ⁸	0	4.43
280.27	Mg II	481.9	3s ² S _{1/2} →3p ² P ^o _{1/2}	2	2	2.60 × 10 ⁸	0	4.42
517.27	Mg I	463.5	3s ³ p ³ P ^o ₁ →3s4s ³ S ₁	3	3	5.80 × 10 ⁷	2.71	5.11
518.36	Mg I	717.6	3s ³ p ³ P ^o ₂ →3s4s ³ S ₁	5	3	3.40 × 10 ⁷	2.72	5.11

对于 Na, 原子发射光谱分析线位于 588.99 nm 和 589.59 nm 处, 对应的 2 个吸收峰主要分布在 587.026 ~ 591.022 nm 附近。并且, 588.99 nm 处的信号强度高于 589.59 nm, 原因可能是二者上下能级能量相同的条件下, 588.99 nm 处的上下能级统计权重比值更大。对于 K, 其原子发射光谱分析线位于 404.4、404.7、766.49、769.90 nm 处, 对应的 4 个吸收峰主要分布在 403.711 ~ 405.283 nm 和 760.052 ~ 774.026 nm 附近。对比发现, 前后两个波段区间的基线水平相差较大, 原因主要是 LIBS 全波段 (190 ~ 950 nm) 光谱仪包含 7 个光学通道, 而不同通道之间存在拼接误差。同时, 观察发现 K 的原始光谱在 766.49 nm 和 769.90 nm 处吸收峰存在严重的自吸收现象, 原因可能是随着激光能量的增加, 激光与样品作用形成的烧蚀坑直径和深度均增大, 样品烧蚀量增大, 激发的 K 原子、离子量增加, 光源中心温度较高, 原子所发射的光谱容易被周围大量分散的基态同类原子所吸收, 又由于吸收线宽度小于发射线的宽度, 因此可以发现谱线中心处的吸收比边缘更强烈, 即发生了自吸收^[17-18]。

2.3 定标模型构建

与分子光谱分析技术相比, LIBS 技术依据罗马金-赛伯^[19-20]公式原理进行样品元素检测, 主要利用已知元素的分析线和吸收峰光谱信息。因此, 当采用多元线性或非线性方法进行小麦秸秆中 K 和

Na 含量的定标模型构建时, 选取 K (403.711 ~ 405.283 nm、760.052 ~ 774.026 nm) 和 Na (587.026 ~ 591.022 nm) 的光谱数据作为建模原始数据^[12]。为了消除因样品的基体效应引发的光谱噪声, 分别选用中心化 (MC)、归一化 (Norm)、基线校正 (BC) 对所获取小麦秸秆中 K 和 Na 的 LIBS 光谱数据分别进行预处理。分别采用 PLSR 和 BP-ADaboost 构建不同预处理后光谱数据的定标模型, 并采用留一法对定标模型进行交互验证, 结果如表 3 所示。为了提高 BP-ADaboost 算法计算效率和建模精度, 采用主成分分析法 (PCA) 首先对原始数据进行特征信息提取, 提取参数累积方差贡献率设为 95%。交互验证均方根误差越小, 则定标模型建模效果越好, 表明所对应的光谱预处理效果越好。

对于 K, 在 5 种预处理方法中, PLSR 模型中最小的交互验证均方根误差为 3.203 g/kg, 此时采用的潜变量因子数为 2, 对应的预处理方法为 MC; 而 PCA-BP-ADaboost 模型中最小的交互验证均方根误差为 1.255 g/kg, 对应的预处理方法为 BC + MC。

对于 Na, 当采用 BC + MC 进行光谱预处理时, 其 PLSR 模型的交互验证均方根误差为 0.167 g/kg, 小于其他光谱预处理后模型结果; 而当采用 BC + Norm + MC 进行光谱预处理时, PCA-BP-ADaboost 模型的交互验证均方根误差为 0.001 g/kg, 小于其他光谱预处理后模型结果。

表3 PLSR和PCA-BP-ADaboost模型下最优预处理方法比较

Tab.3 Comparison of the best preprocessing method by using PLSR and PCA-BP-ADaboost models

元素	预处理方法	PLSR				PCA-BP-ADaboost				
		潜变量因子数	R^2_{cal}	校正均方根误差/($g \cdot kg^{-1}$)	R^2_{cv}	交互验证均方根误差/($g \cdot kg^{-1}$)	R^2_{cal}	校正均方根误差/($g \cdot kg^{-1}$)	R^2_{cv}	交互验证均方根误差/($g \cdot kg^{-1}$)
K	无	3	0.812	2.952	0.766	3.297	0.792	3.338	0.786	3.301
	MC	2	0.804	3.016	0.779	3.203	0.836	2.956	0.754	2.033
	Norm + MC	3	0.769	3.272	0.694	3.772	0.956	1.455	0.904	1.578
	BC + MC	3	0.799	3.054	0.773	3.250	0.974	1.260	0.954	1.255
	BC + Norm + MC	3	0.799	3.055	0.773	3.259	0.934	1.940	0.923	1.415
Na	无	6	0.962	0.134	0.934	0.179	0.991	0.068	0.986	0.070
	MC	5	0.961	0.136	0.934	0.179	0.984	0.088	0.973	0.067
	Norm + MC	6	0.955	0.147	0.874	0.260	1	0.016	0.998	0.023
	BC + MC	5	0.961	0.136	0.942	0.167	1	0.002	1	0.002
	BC + Norm + MC	4	0.942	0.167	0.876	0.246	1	0.001	1	0.001

综上可知,当分别采用MC和BC+MC对小麦秸秆中K和Na的LIBS光谱进行预处理时,其PLSR模型建模效果分别达到最优;而当分别采用BC+MC和BC+Norm+MC对小麦秸秆中K和Na的LIBS光谱进行预处理时,其PCA-BP-ADaboost模型建模效果分别达到最优。进一步比较可知,最优预处理方法后的光谱模型效果均好于未预处理后光谱建模效果。原因可能是BC方法能够消除仪器中不同光谱通道之间的基线

差异及暗电流噪声引起的轻微基线偏移, Norm能够消除光程差的影响,而MC能够增强不同样本之间的光谱数据差异性从而有利于提高模型精度。

2.4 模型预测效果比较

为验证所构建小麦秸秆中K和Na最优PLSR和PCA-BP-ADaboost定标模型性能,选用具有代表性的7个小麦秸秆样本进行预测分析,模型预测结果如表4所示。

表4 PLSR和PCA-BP-ADaboost模型预测结果

Tab.4 Predicted results of PLSR and PCA-BP-ADaboost models

元素	模型	预处理方法	潜变量因子数	R^2_{cv}	交互验证均方根误差/($g \cdot kg^{-1}$)	R^2_p	预测均方根误差/($g \cdot kg^{-1}$)	相对分析误差
K	PLSR	MC	2	0.779	3.203	0.759	2.569	2.192
	PCA-BP-ADaboost	BC+MC	—	0.954	1.255	0.908	2.388	2.358
Na	PLSR	BC+MC	5	0.942	0.167	0.964	0.222	2.613
	PCA-BP-ADaboost	BC+Norm+MC	—	1	0.001	0.979	0.138	4.203

对于K,当潜变量因子数为2时,其PLSR模型预测均方根误差和相对分析误差分别为2.569 g/kg和2.192,相对分析误差小于PCA-BP-ADaboost模型结果。表明PCA-BP-ADaboost模型预测性能较好。分析原因,可能是K在766.49 nm和769.90 nm处存在自吸收,致使分析线光谱强度与K浓度含量之间不再遵从朗伯比尔线性定律,从而更适用于非线性神经网络模型。并且,PCA-BP-ADaboost模型相对分析误差大于2.35,表明该模型能够用于定量分析小麦秸秆中K含量,基本能够满足实际检测需求。

对于Na,当潜变量因子数为5时,其PLSR模型的预测均方根误差和相对分析误差分别为0.222 g/kg和2.613,相对分析误差小于PCA-BP-ADaboost模型结果。表明PCA-BP-ADaboost模型预测性

能较好。分析原因,由于小麦秸秆组成成分较为复杂,不同样本的基体效应相差较大,预处理后光谱中仍存在一定的基体效应噪声,容易对PLSR线性模型产生干扰。又由于PCA-BP-ADaboost模型相对分析误差大于4,表明该模型能够用于小麦秸秆中Na含量的实际在线检测。

综上可知,PCA-BP-ADaboost模型对于小麦秸秆中K和Na的含量预测效果均好于PLSR模型。K和Na的最优模型结果 R^2_p 分别为0.908和0.979,预测均方根误差分别为2.388 g/kg和0.138 g/kg,相对分析误差分别为2.358和4.203,如图2所示。

3 结束语

以我国华北地区小麦秸秆中碱金属元素K和Na含量作为研究指标,通过比较基线校正、归一化

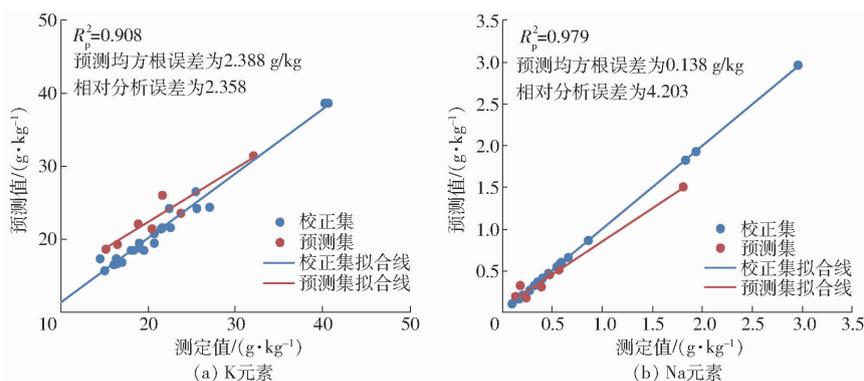


图2 小麦秸秆中K和Na的最优模型结果

Fig. 2 Results of K and Na in wheat straw by using the best models

和中心化相互组合算法对K和Na光谱数据的降噪性能,得出适用于线性PLSR和非线性PCA-BP-ADaboost模型的最优预处理方法。通过比较处理后光谱的PLSR和PCA-BP-ADaboost模型效果,得出小麦秸秆中K和Na的PCA-BP-ADaboost模型预测效果均较好,其 R_p^2 分别为0.908和0.979,预测

均方根误差分别为2.388 g/kg和0.138 g/kg,相对分析误差分别为2.358和4.203。研究表明,利用LIBS技术结合适当的光谱预处理和建模方法,可以较好地实现小麦秸秆中碱金属K和Na含量的快速准确检测,该研究为实现LIBS技术对我国小麦秸秆中多元素快速定量分析提供了方法学基础。

参 考 文 献

- [1] 王九龙,王述洋,代林林,等. 秸秆成型燃料燃烧结渣分析及预防[J]. 安徽农业科学, 2014, 42(10): 3006-3008. WANG Jiulong, WANG Shuyang, DAI Linlin, et al. Analysis and prevention of combustion slagging of straw densification briquette fuel[J]. Journal of Anhui Agricultural Sciences, 2014, 42(10): 3006-3008. (in Chinese)
- [2] FANG X, AHMAD S R. Elemental analysis in environmental land samples by stand-off laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Physics B, 2014, 115(4): 497-503.
- [3] HADDAD J E, BRUYERE D, ISMAEL A, et al. Application of a series of artificial neural networks to on-site quantitative analysis of lead into real soil samples by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2014, 97(7): 57-64.
- [4] KRAJCAROVA L, NOVOTNY K, BABULA P, et al. Copper transport and accumulation in spruce stems (*Picea abies* (L.) Karsten) revealed by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. International Journal of Electrochemical Science, 2013, 8(4): 4485-4504.
- [5] KRYSOFOVA O, SHESTIVSKA V, GALIOVA M, et al. Sunflower plants as bioindicators of environmental pollution with lead (II) ions[J]. Sensors, 2009, 9(7): 5040-5058.
- [6] KUMAR R, TRIPATHI D K, DEVANATHAN A, et al. In-situ monitoring of chromium uptake in different parts of the wheat seedling (*Triticum aestivum*) using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy Letters, 2014, 47(7): 554-563.
- [7] TREVIZAN L C, SANTOS D, SAMAD R E, et al. Evaluation of laser induced breakdown spectroscopy for the determination of micronutrients in plant materials[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(5): 369-377.
- [8] MA S, GAO X, GUO K, et al. Analysis of the element content in poplar tree leaves by femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Science China (Physics Mechanics & Astronomy), 2011, 54(11): 1953-1957.
- [9] BRAGA J W B, TREVIZAN L C, NUNES L C, et al. Comparison of univariate and multivariate calibration for the determination of micronutrients in pellets of plant materials by laser induced breakdown spectrometry[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2010, 65(1): 66-74.
- [10] KIM G, KWAK J, CHOI J, et al. Detection of nutrient elements and contamination by pesticides in spinach and rice samples using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. Journal of Agricultural and Food Chemistry, 2012, 60(3): 718-724.
- [11] LEI W Q, HADDAD J E, MOTTO-ROS V, et al. Comparative measurements of mineral elements in milk powders with laser-induced breakdown spectroscopy and inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 400(10): 3303-3313.
- [12] DUAN H, MA S, HAN L, et al. A novel denoising method for laser-induced breakdown spectroscopy: improved wavelet dual threshold function method and its application to quantitative modeling of Cu and Zn in Chinese animal manure composts[J]. Microchemical Journal, 2017, 134: 262-269.
- [13] HOEHESE M, PAUL A, GORNUSHKIN I, et al. Multivariate classification of pigments and inks using combined Raman spectroscopy and LIBS[J]. Analytical and bioanalytical chemistry, 2012, 402(4): 1443-1450.
- [14] ZHANG T, WU S, DONG J, et al. Quantitative and classification analysis of slag samples by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with support vector machine (SVM) and partial least square (PLS) methods[J]. Journal of

Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(2): 368–374.

- [15] 董春旺, 赵杰文, 朱宏凯, 等. 基于 RSM 和 BP-AdaBoost-GA 的红茶发酵性能参数优化[J/OL]. 农业机械学报, 2017, 48(5): 335–342.
DONG Chunwang, ZHAO Jiewen, ZHU Hongkai, et al. Parameter optimization of black tea fermentation machine based on RSM and BP-AdaBoost-GA[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2017, 48(5): 335–342. http://www.j-csam.org/jcsam/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20170542&flag=1&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2017.05.042. (in Chinese)
- [16] MALLEY D F, MCCLURE C, MARTIN P D, et al. Compositional analysis of cattle manure during composting using a field-portable near-infrared spectrometer[J]. Communications in Soil Science & Plant Analysis, 2005, 36(4–6): 455–475.
- [17] 张俊宁, 方宪法, 张小超, 等. 基于激光诱导击穿光谱的土壤钾素检测[J/OL]. 农业机械学报, 2014, 45(10): 294–299.
ZHANG Junning, FANG Xianfa, ZHANG Xiaochao, et al. Detection of soil potassium content based on laser-induced breakdown spectroscopy[J/OL]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2014, 45(10): 294–299. http://www.j-csam.org/ch/reader/view_abstract.aspx?file_no=20141046&flag=1&journal_id=jcsam. DOI: 10.6041/j.issn.1000-1298.2014.10.046. (in Chinese)
- [18] 张贵银, 季慧, 靳一东. 样品的激光诱导击穿光谱及谱线的自吸收现象[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(12): 3397–3400.
ZHANG Guiyin, JI Hui, JIN Yidong. Laser induced breakdown spectra of coal sample and self-absorption of the spectral line [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(12): 3397–3400. (in Chinese)
- [19] 胡慧琴, 徐雪红, 刘木华, 等. 激光诱导击穿光谱结合偏最小二乘法直接检测皮蛋壳中的 Cu 含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2015, 35(12): 3500–3504.
HU Huiqin, XU Xuehong, LIU Muhua, et al. Determination of Cu in shell of preserved egg by LIBS coupled with PLS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2015, 35(12): 3500–3504. (in Chinese)
- [20] 郭明才. 原子吸收光谱分析应用指南[M]. 青岛: 中国海洋大学出版社, 2012.

(上接第 280 页)

- [14] OUTANOUTE M, LACHHAB A, ED-DAHAK A, et al. A neural network dynamic model for temperature and relative humidity control under greenhouse[C]//2015 Third International Workshop on RFID And Adaptive Wireless Sensor Networks (RAWSN). IEEE, 2015: 6–11.
- [15] 王小雪. 设施番茄高效生态栽培技术要点[J]. 南方农业, 2017, 11(31): 61–63.
- [16] 王健. 番茄生长发育模型研究及其专家系统设计[D]. 北京: 北京理工大学, 2015.
WANG Jian. Research on growth and development model of tomato and its expert system design[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2015. (in Chinese)
- [17] LIU Yinghui, DENG Genqing. Study on data fusion of wireless monitoring system for greenhouse[C]//2015 8th International Conference on Intelligent Computation Technology and Automation (ICICTA). IEEE, 2015: 864–866.
- [18] WANG X H, XU L H, WEI R H. A new fusion structure model on greenhouse environment data and a new fusion algorithm of sunlight[C]//2014 International Conference on Wireless Communication and Sensor Network (WCSN). IEEE, 2014: 418–424.
- [19] CARRASQUILLA B A, CHACÓN R A, SOLÓRZANO Q M. Using IOT resources to enhance the accuracy of overdrain measurements in greenhouse horticulture[C]//2016 IEEE 36th Central American and Panama Convention (CONCAPAN XXXVI). IEEE, 2016: 1–5.
- [20] 赵树林, 徐鹏民, 吕光杰, 等. 数据融合算法在农业物联网信息采集中的研究与应用[J]. 青岛农业大学学报(自然科学版), 2016, 33(1): 57–60, 67.
ZHAO Shulin, XU Pengmin, LÜ Guangjie, et al. Research and application of data fusion algorithm in agricultural IOT information collection[J]. Journal of Qingdao Agricultural University (Natural Science Edition), 2016, 33(1): 57–60, 67. (in Chinese)
- [21] 李峰. 在农业物联网中基于卡尔曼滤波算法实现系统数据的融合处理[J]. 农业网络信息, 2014(12): 13–15.
LI Feng. The system data fusion in agricultural internet of things based on Kalman filtering algorithm[J]. Agricultural Network Information, 2014(12): 13–15. (in Chinese)
- [22] LECUN Y, BENGIO Y, HINTON G. Deep learning[J]. Nature, 2015, 521(7553): 436.
- [23] HINTON G E, OSINDERO S, TEH Y W. A fast learning algorithm for deep belief nets[J]. Neural Computation, 2006, 18(7): 1527–1554.
- [24] GOODFELLOW I J, BULATOV Y, IBARZ J, et al. Multi-digit number recognition from street view imagery using deep convolutional neural networks[C]. Cornell University; arXiv: 1312.6082, 2013.
- [25] CHENG H T, KOC L, HARMSSEN J, et al. Wide & deep learning for recommender systems[C]//Proceedings of the 1st Workshop on Deep Learning for Recommender Systems. ACM, 2016: 7–10.
- [26] 谢勇, 杜建军, 李永胜, 等. 无公害番茄无土栽培生产技术规程[J]. 广东农业科学, 2006(12): 84–87.