

# 基于激光诱导击穿光谱的土壤钾素检测<sup>\*</sup>

张俊宁 方宪法 张小超 苑严伟 周利明 吴海华  
(中国农业机械化科学研究院土壤-植物-机器系统技术国家重点实验室,北京 100083)

**摘要:**为满足大田土壤钾素养分在线检测的迫切需要,设计了一种基于激光诱导击穿光谱原理的土壤养分在线检测的系统平台装置,并开展了土壤养分快速测定的实验研究,对采用激光诱导击穿光谱定量分析土壤钾素养分含量的可行性与准确度进行了探索。实验表明,土壤钾元素的特征谱线在波长 766.49 nm 和 769.90 nm 处,钾素养分含量与特征谱线强度呈正相关,但当钾素质量分数大于 0.3% 时,存在明显自吸收现象,谱线强度与样本质量分数呈非线性关系。为了消除土壤光谱检测的基体效应,选定土壤样本锂元素为内标元素,对土壤钾元素等离子光谱特征谱线进行内标校正处理。利用土壤样本钾元素的敏感特征波长 766.49 nm 和 769.90 nm 处的光谱强度对土壤钾元素含量进行二元线性建模分析,建模曲线拟合效果良好,模型决定系数达到 0.933 7,相对均方根误差仅为 0.276 1。利用该实验系统,土壤钾素养分最低检测限为 212 μg/g,初步具备土壤钾素养分在线检测的要求。

**关键词:** 土壤 钾素 激光诱导击穿光谱 多元线性回归 内标法

**中图分类号:** TH83; S158.3      **文献标识码:** A      **文章编号:** 1000-1298(2014)10-0294-06

### 引言

激光诱导击穿光谱(Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)是光谱分析领域一种崭新的分析手段,具有高灵敏度、快速,可同时测量多种元素等特点,已被越来越广泛地应用于各个领域中<sup>[1-4]</sup>。LIBS 方法采用高能激光脉冲直接击中土壤样品表面,在分析材料表面形成高强度激光光斑(等离子体),将样品中的待测元素激发至高能态,当它们回到基态时会发出各自的特征光谱,对此光谱进行探测可同时获得土壤中的所有元素种类和含量信息。该方法采用激光束直接激发,很少的土壤样品就可以进行高通量的分析,可实现土壤的在线和原位检测,又由于该方法通常可在数秒内完成一次测量,故可实现实时和快速检测,相较于其他土肥分析技术具有明显优势<sup>[5-6]</sup>。

国内外文献中主要集中在土壤重金属元素的检测领域<sup>[7-12]</sup>,在土壤养分特别是钾素养分检测方面只有少数学者从事研究<sup>[13-14]</sup>。土壤是复杂多相的聚合体,受多因素的影响土壤养分在线快速检测技术一直都是精准农业前端信息获取难以突破的技术瓶颈<sup>[15]</sup>。随着我国农业现代化进程的加快,为改变

我国土壤在线检测手段落后状况,提升测土配方施肥技术的自动化、智能化装备水平,还需要在农业土壤专用传感检测技术上更深入地研究。

本文初步探索将 LIBS 理论用于农田现场土壤养分快速在线检测,研究土壤钾素养分定量分析方法,并开发大田专用检测装备,为了解农田土壤养分空间分布状况,降低土地化肥施用量提供技术支持。

## 1 原理和装置

### 1.1 基于激光诱导击穿光谱的测量原理

通常,运用 LIBS 技术研究等离子体光谱时,在局部热平衡近似下,原子从  $k$  能级向  $i$  能级跃迁,辐射光谱强度可表示为<sup>[7]</sup>

$$I_{ki} = \frac{h\nu_{ki}}{4\pi} N \frac{g_k A_{ki}}{U_s(T)} e^{-E_k/(kT)} \tag{1}$$

式中  $h$ ——普朗克常数       $\nu_{ki}$ ——谱线频率  
 $N$ ——受激发粒子数  
 $g_k$ —— $k$  能级统计权重  
 $A_{ki}$ ——原子从  $k$  能级到  $i$  能级跃迁的概率  
 $U_s(T)$ ——温度  $T$  下元素的配分函数  
 $E_k$ —— $k$  能级电位能  
 $k$ ——Boltzmann 常数

收稿日期: 2013-12-16    修回日期: 2013-12-30

<sup>\*</sup> 国家高技术研究发展计划(863 计划)资助项目(2012AA101902)、国家重点基础研究发展计划(973 计划)资助项目(2012CB723704)、“十二五”国家科技支撑计划资助项目(2012BAF07B04)、山东自主创新资助项目(2013CXC90205)和土壤植物机器系统技术国家重点实验室开放课题资助项目(2011-SKL-4)

作者简介: 张俊宁,高级工程师,博士,主要从事土壤光谱特性分析研究,E-mail: zhangjunning@caams.org.cn

通讯作者: 张小超,研究员,博士生导师,主要从事精细农业研究,E-mail: zxc@caams.org.cn

$T$ ——烧灼样品的温度

在确定条件下,对指定元素特征谱线进行检测时, $h$ 、 $v_{ki}$ 、 $g_k$ 、 $A_{ki}$ 、 $T$ 、 $U_s(T)$ 、 $E_k$  和  $k$  等参数具有确定值,而受激发粒子数  $N$  和待测元素在样品中的含量  $C$  呈比例,考虑到光谱自吸收的影响,可以将式(1)改写成

$$I = aC^b \tag{2}$$

式中  $a$ ——比例系数

$b$ ——自吸收系数,与待测元素含量有关

式(2)也被称作罗马金-赛伯(Lomakin - Scheibe)公式<sup>[16]</sup>。该公式为由元素特征谱线强度计算待测元素在样品中的含量提供了理论依据。

1.2 土壤养分在线检测系统

1.2.1 硬件部分

为了满足农田大量土壤样本养分在线分析的需要,结合 GPS 定位技术,研究开发出基于激光诱导击穿光谱的大田土壤养分在线检测系统。土壤养分元素在线检测系统硬件包括两部分,入土总成单元和激光发射及光谱检测单元,两部分通过光纤连接实现光谱信号传送。土壤养分在线检测装置的总体结构示意图如图 1 所示。

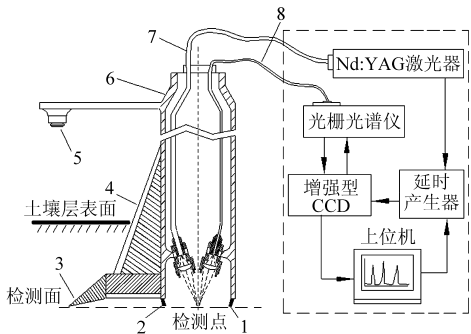


图 1 土壤养分在线检测装置的总体结构示意图

Fig. 1 Structure of soil nutrient detecting system

1. 遮光板 2. 刮板 3. 犁尖 4. 破土刀 5. 超声波测距传感器  
6. 壳体 7. 发射光纤 8. 采集光纤

该系统采用三点悬挂方式连接于动力机械后部,入土总成单元主要部件包括支撑架、开沟器、发电机以及气泵气缸组件等装置。土壤作业深度由升降气缸动作实现,通过在支撑架上安装的超声波测距传感器实时检测犁尖入土深度,通过 PLC 计算并控制气缸的伸缩长度。为了应对农田现场复杂的工作环境,PLC 选用德国 Intercontrol Compact 型控制器,防护等级为 IP66K。

光谱检测单元中搭建有完整的光路系统,包含有入射和采集光纤、聚焦透镜组件、Nd:YAG 激光器、光栅光谱仪、增强型 CCD、延时产生器以及上位机等。两聚焦透镜焦点位于土壤检测平面并会聚与同一点上,并分别通过入射光纤和采集光纤与激光

器和光谱仪连接,实现激光信号传送和土壤等离子体光谱信号的采集。激光器为法国 Quantel 公司 CFR200 型脉冲激光器,发射激光波长 1 064 nm。光谱仪选用英国 Andor 公司的 SR-500I 型,内置旋转塔轮及 3 条光栅,分别为 600、1 200 和 1 800 g/mm,光谱分辨率可达 0.04 nm。光谱探测器为 iStar DH334 型增强型 CCD,时间快门 2 ns,光谱检测范围 180 ~ 850 nm。为有效提高土壤等离子体信号的信噪比和谱线分辨率,利用数字延时脉冲发生器 DG535,选择合适的采样延迟时间驱动增强型 CCD,实现待测土壤养分离散原子光谱的精确检测。

土壤养分在线检测装置的破土刃大幅减小了入土阻力,而犁型开沟器、刮板以及遮光板设计为高效、准确完成土壤养分在线检测创造了良好的工作环境。该装置结构简单,悬挂于动力机械后可以快速在线采集大田 0 ~ 20 cm 深度的土壤养分信息,了解土壤养分空间分布差异状况。图 2 为土壤养分在线检测系统的外观图。

1.2.2 软件部分

土壤养分 LIBS 光谱软件分析系统是基于 Matlab 平台设计与开发的。软件包括不同类型的光谱数据的选择和读取,光谱的绘制,光谱图峰值的判定与显示,通过对元素敏感波长的模糊判定以及峰值分析实现不同土壤元素的分析、判定与显示,较为完整地实现了土壤 LIBS 光谱读取与元素判定的功能。通过对建模文件及预测文件的选择、一次性读取和显示,建立土壤元素 LIBS 光谱敏感波长点与元素含量真实值之间的模型,实现预测集样本元素含量的估测,并给出评价模型的指标参数。

软件设计的过程中充分考虑到了软件界面的友好性、用户要求建模及预测精确度和复杂度的多样性,设计了手动选择建模波长进行一元或多元线性回归,直观显示建模及预测结果与指标。图 3 为土壤养分 LIBS 光谱软件分析系统的建模分析界面。

2 实验和分析

2.1 分析样品制备

在 LIBS 实验过程中,由于检测对象土壤具有细粉的性状,为防止测试粉状样品经激光烧灼形成飞溅,导致对仪器测量精度造成的不良影响。经多次选择不同基底材料,确定以高纯度四硼酸锂为基底材料模拟土壤基。大田土壤中实际全钾质量比大多在 1 ~ 30 g/kg 左右,平均为 10 g/kg 左右<sup>[17]</sup>,即钾素质量分数在 0.1% ~ 3% 之间。考虑所制分析样本的代表性和普适性,在土壤基中配入适当比例的高纯氯化钾,采用熔融法在 1 100℃ 的熔炉中制成样本



图2 土壤养分在线检测装置的外观图

Fig.2 Picture of soil nutrient on-line detecting system

1. 检测部件 2. 气泵组件 3. 开沟犁 4. 发电机 5. 光谱检测及控制单元

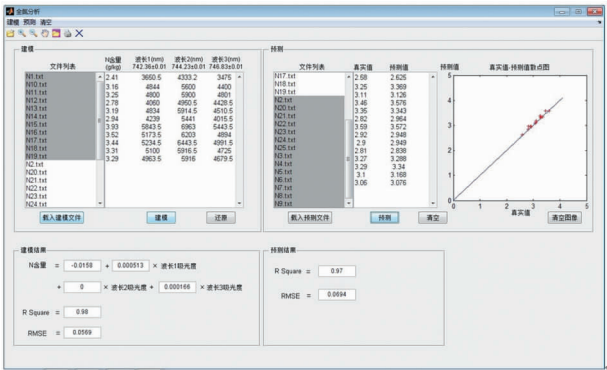


图3 土壤养分 LIBS 光谱软件分析系统的建模分析界面

Fig.3 Modeling and analysis interface of soil nutrient LIBS spectrum

熔片,脱模倒出,以备分析,共制得钾元素质量分数在0.03%~3%的13个不同钾素梯度熔片样本。熔片样本直径为35 mm,用熔融法制作样本可以在最大程度上保证待测元素分布的均匀性。钾元素熔片样本如图4所示。

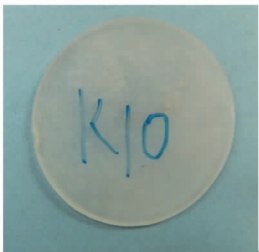


图4 土壤钾素检测样本

Fig.4 Soil potassium nutrient sample

2.2 基于 LIBS 原理土壤钾素检出实验

实验中使用Nd:YAG的1 064 nm脉冲激光器,发射激光脉宽10 ns,重复频率10 Hz,激光经透镜组衰减后能量为90 mJ。设置激光延时触发光谱仪的时间为3 μs,CCD积分时间为3 ms。在空气环境下烧蚀土壤钾素样本获得等离子体,利用光谱仪和CCD面阵检测器对180~850 nm波长范围的等离子体发射光谱进行检测,每个土壤钾素样本激发等离子体5次,均值处理。

通过对照原子光谱标准与技术数据库(NIST),软件将元素标注生成在相应的特征波长位置。由图5可见,钾元素含量为0.09%样本谱图的

766.49 nm和769.90 nm波长处检测到钾元素明显的发射谱线,谱线强度很高且背景噪声较低,因此该波长区域是样本钾元素含量定标分析的最优区域。陆继东以及董大明等<sup>[13-14]</sup>学者发现的钾元素的特征谱线也在此区域,彼此间特征波长值略有差异,应为仪器配置以及光谱识别软件算法不同造成,建议今后研究中特征谱线位置应以NIST数据库为准。由于在空气中击穿样本,且样本中含有高浓度的锂元素,因此在谱图中亦检测到强度很高的锂、氧元素特征谱线。

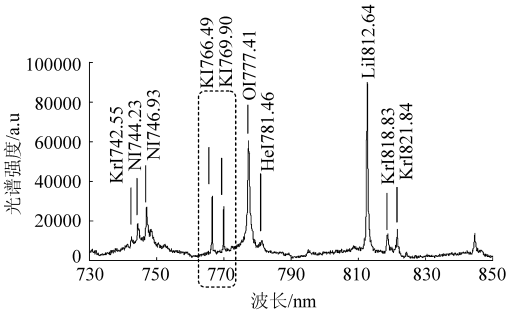


图5 钾元素质量分数0.09%的样本检测光谱

Fig.5 LIBS spectrum of K sample with 0.09% content

图6为不同钾元素质量分数的检测样本在766.49 nm和769.90 nm波长处LIBS谱图。随着钾元素质量分数的增大,两处特征波长对应的谱线强度基本上也在不断增强,并具有良好的灵敏度。但钾元素质量分数0.7%的谱线强度却弱于钾元素质量分数0.3%的谱线强度,也说明仅通过特征谱线的峰值强度来直接表征检测元素的含量是不可靠的,样本含量的定量分析需要采用合适的定标方法来测算。

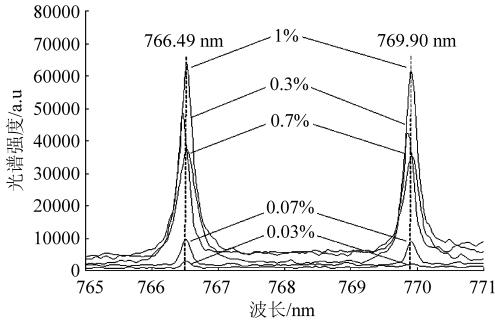


图6 不同钾元素质量分数样本的检测光谱

Fig.6 LIBS spectrum of different K content samples

2.3 土壤钾素含量的定量分析

利用上述制作的13个不同钾素梯度样本开展土壤样本中钾元素的含量建模分析。考虑激光能量波动、样品不均匀等因素可能造成光谱强度波动大,重现性差,致使模型的预测能力降低。为此,采用置信度为95%的T检验方法对样本光谱强度进行删选,删选后选定的12个样本建立样品集。

采用光谱内标校正方法<sup>[18]</sup>,由于土壤钾元素等  
离子光谱特征谱线在波长 766.49 nm 和 769.90 nm  
处,为了消除土壤养分光谱检测严重的基体效应,选  
定样本中含量大致不变的锂元素为内标元素,对土  
壤钾元素的等离子谱线强度作内标处理,选定锂元  
素的特征波长为 812.66 nm。如样本钾元素 766.49 nm  
处等离子谱线强度处理为

$$I_{766.49} = \frac{I_{766.49}^K}{I_{812.66}^{Li}} \tag{3}$$

式中  $I_{766.49}$ ——钾元素波长 766.49 nm 处光谱强度  
内标值  
 $I_{766.49}^K$ ——钾元素波长 766.49 nm 处光谱原始  
强度

$I_{812.66}^{Li}$ ——内标元素锂的特征谱线原始强度  
另对式(2)两边作对数处理,可得

$$\lg I = b \lg C + \lg a \tag{4}$$

将样本中钾元素波长 766.49 nm 和 769.90 nm  
光谱内标处理的光谱强度代入式(4),可分别拟合  
出两特征波长的定标曲线,如图 7 所示。766.49 nm  
和 769.90 nm 的定标曲线的斜率接近,随着待测元  
素含量改变谱线强度具有相同的变化规律。其中  
766.49 nm 定标曲线的线性度优于 769.90 nm,具有  
良好的单波长定标效果。

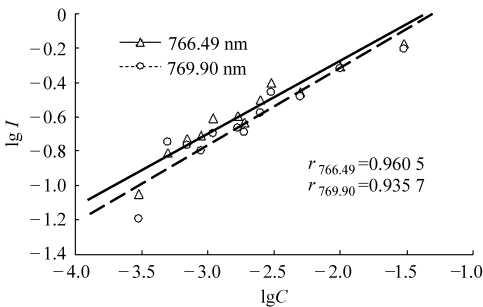


图 7 土壤钾素含量定标曲线

Fig. 7 Calibration lines for K content in soil samples

以往土壤元素含量建模分析研究中,即便获取  
到多条明显的特征谱线,仍普遍采用单特征波长定  
标建模,这对模型的精度有一定的影响。为达到最  
优的土壤钾元素含量定量建模效果,以  $I_{766.49}$  和  
 $I_{769.90}$  为因变量,本文采用二元线性回归方法,建立  
土壤钾元素含量的预测分析模型,实现对待测土  
壤钾元素含量的定量分析。为了更好地衡量建模  
预测效果,用到了相对均方根误差  $R_{RMSE}$ ,该指标可  
表示为

$$R_{RMSE} = \frac{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - y'_i)^2}}{\sqrt{\frac{1}{n} \sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}} \tag{5}$$

式中  $n$ ——样本数目  
 $y_i$ ——第  $i$  个样本的标准测定值  
 $y'_i$ ——第  $i$  个样本的预测值  
 $\bar{y}$ ——标准测定值的平均值

相对均方根误差  $R_{RMSE}$  变化范围从零到正无穷,  
值越小代表越好的预测模型,当等于 1 时意味着只  
能预测均值。

通过土壤样本钾元素的敏感特征谱线对土壤钾  
元素进行二元线性建模分析,建模曲线拟合效果良  
好,模型决定系数  $R^2$  达到 0.933 7,相对均方根误差  
 $R_{RMSE}$  仅为 0.276 1,较单波长建模的精度有一定的提  
升,如图 8 所示。

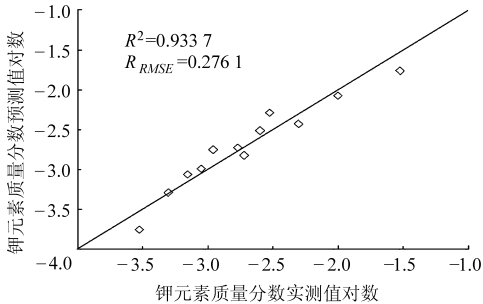


图 8 二元线性建模效果

Fig. 8 Modeling result with binary linear regression

2.4 土壤钾元素最低检测限计算

针对现有实验系统的土壤钾素养分的最低检测  
限计算,采用国际纯化学与应用化学联合会  
(IUPAC) 标准计算公式<sup>[19]</sup>为

$$c_L = \frac{mS_b}{K} \tag{6}$$

式中  $c_L$ ——土壤钾素最低检测限,  $\mu\text{g/g}$   
 $m$ ——置信度有关常数  
 $S_b$ ——光谱强度测量数据的相对标准差  
 $K$ ——光谱强度-待测物含量回归直线的斜率

以波长 766.43 nm 特征谱线为例,建立样本钾  
元素质量分数与谱线强度关系曲线,如图 9 所示。  
由图中看出,在钾元素质量分数大于 0.3% 时,由于  
存在强烈的自吸收现象,特征谱线光谱强度与样本  
浓度不再呈线性关系,光谱强度相对待测物浓度的

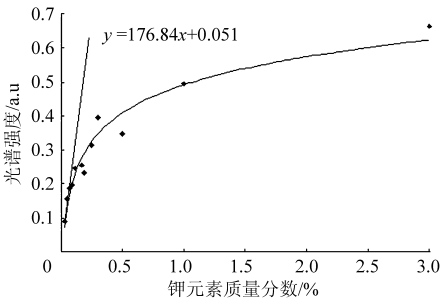


图 9 钾素质量分数与特征谱线光谱强度关系

Fig. 9 Relationship of K content and spectral intensity

变化率呈逐步减小的趋势。只在检测物质量分数很低时,待测物质量分数与光谱强度成线性关系。因此取 5 个低质量分数样本(钾质量分数 0.03%、0.05%、0.07%、0.09% 以及 0.11%)建立光谱强度-待测物质量分数回归曲线,获取到最低检测限计算所需的  $K$ 、 $S_b$ ,如表 1 所示。IUPAC 建议  $m$  为 3,对应的置信度为 99.86%。

表 1 土壤钾素最低检测限计算参数  
Tab.1 LOD parameters of soil potassium nutrient

| 特征波长/nm | 斜率 $K$ | 相对标准差 $S_b$ | 最低检测限<br>$c_L/(\mu\text{g}\cdot\text{g}^{-1})$ |
|---------|--------|-------------|------------------------------------------------|
| 766.49  | 176.84 | 0.012 5     | 212                                            |
| 769.90  | 213.09 | 0.020 6     | 290                                            |

由表 1 可知,运用波长 766.49 nm 为分析线计算所得的土壤钾元素最低检测限为 212  $\mu\text{g/g}$ ,波长 769.90 nm 分析线的最低检测限为 290  $\mu\text{g/g}$ 。

3 结束语

开展了基于 LIBS 技术的土壤养分快速测定的实验研究,对激光诱导等离子体光谱分析法定量分析土壤钾元素养分的可行性与准确度进行了探索。研究得出波长 766.49 nm 和 769.90 nm 为土壤钾元素检测最优特征谱线,当样本钾元素质量分数大于 0.3% 时,存在明显的自吸收现象,特征谱线光谱强度与钾元素质量分数不再是线性关系。但通过对波长 766.49 nm 和 769.90 nm 处的光谱强度内标处理后,对土壤样本钾元素进行二元线性建模分析,取得很好的预测效果,说明利用 LIBS 技术对土壤样本检测满足土壤养分在线、原位检测的要求。在该实验系统条件下通过低质量分数样本计算所得土壤钾元素的最低检测限在 212  $\mu\text{g/g}$  以上,但如能在样本制作中降低待测物最低浓度,应该可以进一步有效减小最低检测限值。

参 考 文 献

1 David A C, Leon J R. Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy[M]. Hoboken, NJ: John Wiley & Sons, Ltd., 2006.

2 Winefordner J D, Gornushkin I B, Correll T, et al. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, 19:1061 – 1083.

3 Aragon C, Aguilera J A. Characterization of laser induced plasmas by optical emission spectroscopy: a review of experiments and methods[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2008, 63(9):893 – 916.

4 Miziolek A W, Palleschi V, Schechter L L. Laser-induced breakdown spectroscopy[M]. Cambridge: Cambridge University Press, 2006.

5 Harris R D, Cremers D A, Ebinger M H, et al. Determination of nitrogen in sand using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 2004, 58(7):770 – 775.

6 李民赞,郑丽华,安晓飞,等. 土壤成分与特性参数光谱快速检测方法 & 传感技术[J]. 农业机械学报, 2013, 44(3):73 – 87. Li Minzan, Zheng Lihua, An Xiaofei, et al. Fast measurement and advanced sensors of soil parameters with NIR spectroscopy[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2013, 44(3):73 – 87. (in Chinese)

7 吴文韬,马晓红,赵华凤,等. 激光诱导击穿光谱定量检测土壤微量重金属元素方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(2):452 – 455. Wu Wentao, Ma Xiaohong, Zhao Huafeng, et al. Quantitative determination of trace heavy metals in polluted soil by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(2):452 – 455. (in Chinese)

8 杜闯,高勋,邵妍,等. 土壤中重金属元素的双脉冲激光诱导击穿光谱研究[J]. 物理学报, 2013, 62(4):357 – 362. Du Chuang, Gao Xun, Shao Yan, et al. Analyses of heavy metals by soil using dual-pulsed laser induced breakdown spectroscopy[J]. Acta Physica Sinica, 2013, 62(4):357 – 362. (in Chinese)

9 陈添兵,姚明印,刘木华,等. 用激光诱导击穿光谱技术定量分析土壤中 Ba 和 Sr[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(6):1658 – 1661. Chen Tianbing, Yao Mingyin, Liu Muhua, et al. Quantitative analysis of Ba and Sr in soil using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(6):1658 – 1661. (in Chinese)

10 Pandhija S, Rai N K, Rai A K, et al. Contaminant concentration in environmental samples using LIBS and CF-LIBS[J]. Applied Physics B, 2010, 98(1):231 – 241.

11 Dell’Aglia M, Gaudiuso R, Senesi G S, et al. Monitoring of heavy metals in polluted soils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. Journal of Environmental Monitoring, 2011, 13(5):1422 – 1426.

12 李勇,陆继东,林兆祥,等. 应用激光诱导击穿光谱检测土壤中的铅[J]. 应用光学, 2008, 29(5):789 – 792. Li Yong, Lu Jidong, Lin Zhaoxiang, et al. Quantitative analysis of lead in soil by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Applied Optics, 2008, 29(5):789 – 792. (in Chinese)

13 陈凯,陆继东. 复混肥中钾含量的激光诱导击穿光谱分析[J]. 强激光与粒子束, 2011, 23(2):293 – 296. Chen Kai, Lu Jidong. Determination of potassium concentrations in compound fertilizer with laser induced breakdown spectroscopy[J].

High Power Laser and Particle Beams,2011,23(2):293 – 296. (in Chinese)

14 董大明,郑文刚,赵春江,等. 农田土壤中钾元素含量的激光诱导击穿光谱测量方法[J]. 光谱学与光谱分析,2013,33(3):785 – 789

Dong Daming, Zheng Wengang, Zhao Chunjiang, et al. Determination of potassium in farmland soil using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis,2013,33(3):785 – 789. (in Chinese)

15 张小超,王一鸣,方宪法,等. 精准农业的信息获取技术[J]. 农业机械学报,2002,33(6):126 – 128.

Zhang Xiaochao, Wang Yiming, Fang Xianfa, et al. Information acquisition techniques of precision agriculture[J]. Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery, 2002,33(6):126 – 128. (in Chinese)

16 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.

17 中国农业百科全书总编辑委员会. 中国农业百科全书-农业化学卷[M]. 北京:中国农业出版社,1996.

18 辛仁轩. 等离子体发射光谱分析[M]. 2 版. 北京:化学工业出版社,2011.

19 Hou Xiandeng, Jones Bradley T. Inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Encyclopedia of Analytical Chemistry,2000:9468 – 9485.

## Detection of Soil Potassium Content Based on Laser-induced Breakdown Spectroscopy

Zhang Junning Fang Xianfa Zhang Xiaochao Yuan Yanwei Zhou Liming Wu Haihua

(State Key Laboratory of Soil – Plant – Machine System Technology, Chinese Academy of Agricultural Mechanization Sciences, Beijing 100083, China)

**Abstract:** Regarding to the inadequacy of traditional soil nutrition detecting techniques, a new soil nutrition on-line detecting equipment based on laser induced breakdown spectroscopy theory is developed. The experiments to analyze feasibility and accuracy of detecting soil potassium nutrient content is carried out with this equipment. Experimental results show that characteristic lines of potassium are 766.49 nm and 769.90 nm respectively, and the relationship of soil potassium nutrient content and characteristic peak value is positive correlation. However, once potassium content in samples is above 0.3%, the relationship of potassium nutrient content and characteristic spectral intensity becomes nonlinear because of the existence of emission spectrum self-absorption phenomenon. To eliminate the detecting matrix effects, lithium element in soil samples is selected to be a internal standard element for correcting potassium element characteristic lines. Using spectral intensity of sensitive characteristic wavelength 766.49 nm and 769.90 nm to estimate soil potassium nutrient content by binary linear model, the determination coefficient ( $R^2$ ) of model reaches 0.933 7, and the relative root mean square error( $R_{RMSE}$ ) is only 0.276 1. With current testing conditions, the lowest detection limit of soil potassium content is 212  $\mu\text{g/g}$ . This result indicates that the detecting system can satisfy the requirements of soil potassium nutrient on-line detection preliminarily, but needs to be further improved.

**Key words:** Soil Potassium nutrient Laser induced breakdown spectroscopy Multiple linear regression Internal standard method