

(12) 按照专利合作条约所公布的国际申请

(19) 世界知识产权组织
国际局

(43) 国际公布日
2021 年 9 月 23 日 (23.09.2021)



(10) 国际公布号
WO 2021/184558 A1

- (51) 国际专利分类号:
G01N 21/63 (2006.01)
- (21) 国际申请号: PCT/CN2020/095372
- (22) 国际申请日: 2020 年 6 月 10 日 (10.06.2020)
- (25) 申请语言: 中文
- (26) 公布语言: 中文
- (30) 优先权:
202010187094.3 2020年3月17日 (17.03.2020) CN
- (71) 申请人: 浙江大学(ZHEJIANG UNIVERSITY) [CN/CN]; 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。
- (72) 发明人: 刘飞(LIU, Fei); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。 申婷婷(SHEN, Tingting); 中国浙江省杭州市西湖

区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。 王唯(WANG, Wei); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。 孔汶汶(KONG, Wenwen); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。 刘小丹(LIU, Xiaodan); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。 陈榕钦(CHEN, Rongqin); 中国浙江省杭州市西湖区余杭塘路 866 号, Zhejiang 310013 (CN)。

(74) 代理人: 北京高沃律师事务所(BEIJING GAOWO LAW FIRM); 中国北京市海淀区彩和坊路 11 号 6 层 602 室, Beijing 100080 (CN)。

(81) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的国家保护): AE, AG, AL, AM, AO, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BH, BN, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CL, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DJ, DK, DM, DO, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB,

(54) Title: MULTI-GAS MIXED LIBS SIGNAL ENHANCEMENT DEVICE AND HEAVY METAL DETECTION METHOD

(54) 发明名称: 一种多气体混合LIBS信号增强装置和重金属检测方法

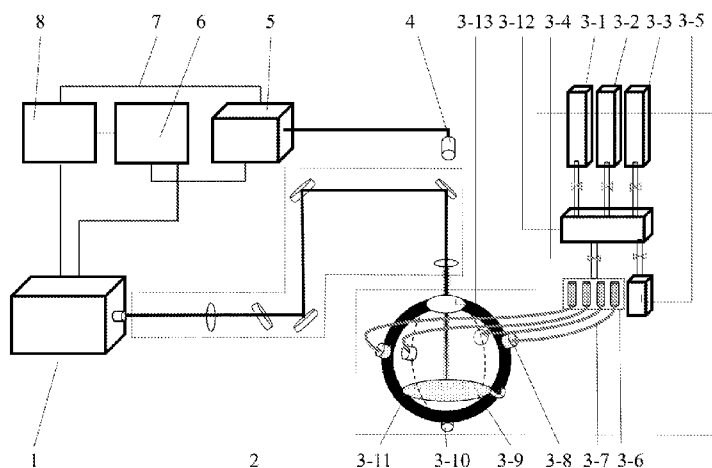


图 1

(57) Abstract: A multi-gas mixed laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) signal enhancement device and a heavy metal detection method, the device comprising: a solid pulse laser (1), a light path system (2), a multi-gas mixed spherical gas chamber (3), an optical fiber collector (4), a spectrometer (5) and a controller (8). The light path system (2) is connected to the solid pulse laser (1); the multi-gas mixing spherical gas chamber (3) is arranged corresponding to the light path system (2); the optical fiber collector (4) is arranged corresponding to the multi-gas mixing spherical gas chamber (3); the spectrometer (5) is connected to the optical fiber collector (4); and the controller (8) is connected to the spectrometer (5) and the solid pulse laser (1), respectively. The spectrometer (5) determines laser-induced breakdown spectral information according to light signals received by the optical fiber collector (4); and the controller (8) determines LIBS spectrum information according to the received laser-induced breakdown spectral information. The

GD, GE, GH, GM, GT, HN, HR, HU, ID, IL, IN, IR, IS, JO, JP, KE, KG, KH, KN, KP, KR, KW, KZ, LA, LC, LK, LR, LS, LU, LY, MA, MD, ME, MG, MK, MN, MW, MX, MY, MZ, NA, NG, NI, NO, NZ, OM, PA, PE, PG, PH, PL, PT, QA, RO, RS, RU, RW, SA, SC, SD, SE, SG, SK, SL, ST, SV, SY, TH, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, WS, ZA, ZM, ZW。

(84) 指定国(除另有指明, 要求每一种可提供的地区保护): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LR, LS, MW, MZ, NA, RW, SD, SL, ST, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), 欧亚 (AM, AZ, BY, KG, KZ, RU, TJ, TM), 欧洲 (AL, AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HR, HU, IE, IS, IT, LT, LU, LV, MC, MK, MT, NL, NO, PL, PT, RO, RS, SE, SI, SK, SM, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, KM, ML, MR, NE, SN, TD, TG)。

本国际公布:

— 包括国际检索报告(条约第21条(3))。

device provides a uniform mixed environment atmosphere of various gases for plasma generated by laser ablation of a sample to be detected, and may adjust the input quantity of the gases and the proportion of air according to detection requirements, thereby enhancing the LIBS spectral information and improving the accuracy of heavy metal content determination.

(57) 摘要: 一种多气体混合LIBS信号增强装置和重金属检测方法, 装置包括: 固体脉冲激光器(1)、光路系统(2)、多气体混合球形气室(3)、光纤收集器(4)、光谱仪(5)和控制器(8); 光路系统(2)与固体脉冲激光器(1)连接, 多气体混合球形气室(3)与光路系统(2)对应设置, 光纤收集器(4)与多气体混合球形气室(3)对应设置, 光谱仪(5)与光纤收集器(4)连接, 控制器(8)分别与光谱仪(5)和固体脉冲激光器(1)连接, 光谱仪(5)根据光纤收集器(4)接收的光信号确定激光诱导击穿光谱信息; 控制器(8)根据接收的激光诱导击穿光谱信息确定LIBS光谱信息; 该装置为激光烧蚀待检测样品产生的等离子体提供多种气体均匀混合环境气氛, 能够根据检测需求调节气体输入量和空气比例, 从而增强LIBS光谱信息以及提高确定重金属含量的准确性。

一种多气体混合 LIBS 信号增强装置和重金属检测方法

本申请要求于 2020 年 3 月 17 日提交中国专利局、申请号为 202010187094.3、发明名称为“一种多气体混合 LIBS 信号增强装置和重金属检测方法”的中国专利申请的优先权，其全部内容通过引用结合在本申请中。

技术领域

本发明涉及 LIBS 光谱信息检测技术领域，特别是涉及一种多气体混合 LIBS 信号增强装置和重金属检测方法。

背景技术

随着工业、农业和城市污染等人类活动，造成环境中重金属含量持续累积。以农业为例，农业生态系统中过量的重金属元素不仅会对作物的生理生化过程产生影响，在一定程度上甚至会抑制作物生长，引起细胞死亡，也会通过食物链的传递进入动物和人体，造成严重的健康问题。因此快速检测农业生态环境如土壤和作物中的重金属含量，有利于判断作物及其接触环境中重金属状况，可为研究植物重金属吸收积累规律提供技术手段，对农业粮食安全监管有重要意义。

传统的重金属检测方法多采用实验室化学检测，样本预处理需要高温高酸环境，人为误差大，成本高，效率低。作为一种有效的金属元素检测技术，激光诱导击穿光谱技术（Laser induced breakdown spectroscopy, LIBS）利用高能激光脉冲烧蚀待测样品，在样品表面瞬间产生具有极高温度和亮度的激光等离子体，等离子体光谱与物质元素一一对应，且有一定的量化关系。LIBS 技术具有方便快捷、微痕量、多元素同时检测等优点，已在航天、环境、食品等领域有所应用。

然而相比其他领域，LIBS 在农业领域的检测应用更有挑战性。主要是由于土壤、作物和部分农产品的样本成分复杂，差异大，最终形成复杂的基体效应，干扰 LIBS 检测性能。如何提高 LIBS 对微量元素的定量分析性能则持续成为研究的热点领域。LIBS 信号增强技术则是这个热点领域中的研究重点。等离子体从升温扩展到冷却，产生能级跃迁发射光谱信号，环境气氛的改变会影响激光诱导等离子体随时间的演化机制。有研究

者发现等离子体的状态和其所在的环境气氛有密切的关系,通过改变等离子体所在的气氛环境,最终达到增强 LIBS 光谱信息的作用,但具体如何利用混合气体环境气氛实现提高 LIBS 光谱信息并未公开。

发明内容

5 基于此,本发明的目的是提供一种多气体混合 LIBS 信号增强装置和重金属检测方法,通过改变等离子体所在的气氛环境进而增强 LIBS 光谱信息以及提高重金属含量确定的准确性。

为实现上述目的,本发明提供了一种多气体混合 LIBS 信号增强装置,所述装置包括:

10 固体脉冲激光器,用于产生激光;

光路系统,与所述固体脉冲激光器连接,用于传递激光;

多气体混合球形气室,与所述光路系统对应设置,用于为待检测样品提供均匀混合气体气氛环境;

15 光纤收集器,与所述多气体混合球形气室对应设置,用于接收等离子体信号扩散过程中产生的光信号;所述等离子体信号是基于所述激光烧蚀所述待检测样品产生的;

光谱仪,与所述光纤收集器连接,用于根据所述光纤收集器接收的光信号确定激光诱导击穿光谱信息;

20 控制器,分别与 said 光谱仪和所述固体脉冲激光器连接,用于根据接收的所述激光诱导击穿光谱信息确定图谱形式 LIBS 光谱信息;还用于获取仪器参数,并根据所述仪器参数生成控制指令控制所述固体脉冲激光器产生激光;所述仪器参数包括所述光路系统中透镜到所述待检测样品表面距离和激光能量。

可选的,所述装置还包括:

25 延时积分发生器,分别与 said 控制器和 said 光谱仪连接,用于根据所述仪器参数中的延时时间和积分时间控制所述光谱仪的工作时序。

可选的,所述多气体混合球形气室包括:

第一气体储气罐,用于存储氩气;

第二气体储气罐,用于存储氦气;

30 第三气体储气罐,用于存储氮气;

气体混合罐，通过管路分别与所述第一气体储气罐、所述第二气体储气罐和所述第三气体储气罐连接，用于将氩气、氦气和氮气混合，获得混合气体；

5 气体分流器，通过管路与所述气体混合罐连接，用于对所述气体混合罐内的所述混合气体进行分流；

带有样品台的气室舱，用于将所述待检测样品放置在所述样品台上，并将所述待检测样品与所述光路系统对应设置；

10 多根气体传输管，分别与所述气体分流器和所述气室舱连接，用于将所述储气罐内的所述混合气体传输至所述气室舱，从而给所述待检测样品提供均匀混合气体气氛环境；

真空泵，通过管路与所述气体混合罐连接，用于对所述气体混合罐进行抽真空。

可选的，所述多气体混合球形气室还包括：

15 石英窗口片，设置在所述气室舱的顶部，与所述光纤收集器同一法线，用于透过所述激光烧蚀所述待检测样品产生的等离子体信号，以使所述光纤收集器接收等离子体信号扩散过程中产生的光信号。

可选的，所述多气体混合球形气室还包括：

20 控制阀，设置在所述气体分流器与所述气体混合罐之间的管路上，与所述控制器连接，用于根据所述控制器生成的控制指令控制所述气体混合罐内混合气体流出的气体流速。

可选的，所述多气体混合球形气室还包括：

排气阀，设置在所述气室舱的底部，当所述气室舱中气压高于大气压时，所述排气阀会自动排放部分混合气体，保持所述气室舱内气压稳定。

25 可选的，所述气室舱为直径 20 cm 的圆球体，所述圆球体的顶端由所述石英窗口片镶嵌；所述石英窗口片为直径 3 cm 的圆形，圆球体上半侧平均分布多个与所述气体传输管道连接的进气口，多个所述进气口在同一平面上，该平面与所述样品台和所述石英窗口片均平行；所述进气口的个数与所述气体传输管的根数相同，多根所述气体传输管通过所述进气口插入所述气室舱。

30 本发明还提供一种重金属检测方法，所述方法包括：

确定待检测样本；

利用上述多气体混合 LIBS 信号增强装置检测所述待检测样本，获得激光诱导击穿光谱信息；

5 对所述激光诱导击穿光谱信息进行标准正态变换处理，确定 LIBS 光谱信息；

建立发射谱线强度-重金属含量的多元线性回归模型；

将所述 LIBS 光谱信息输入多元线性回归模型，确定重金属的真实含量。

10 可选的，所述建立发射谱线强度-重金属含量的多元线性回归模型，具体包括：

获取多个测试集样本；

采用电感耦合等离子体质谱法测量各测试集样本中重金属的真实含量；

15 利用上述多气体混合 LIBS 信号增强装置检测各所述测试集样本，获得各所述测试集样本对应的激光诱导击穿光谱信息；

对各所述测试集样本对应的所述激光诱导击穿光谱信息进行标准正态变换处理，确定各所述测试集样本对应的 LIBS 光谱信息；

采用遗传算法筛选各所述测试集样本对应的 LIBS 光谱信息中与重金属有相关性的特征波段；

20 依据 NIST 数据库，从多个特征波段中选取多条重金属的发射谱线；

采用多元线性回归法，以多条重金属的发射谱线为输入，以各测试集样本中重金属的真实含量为输出，建立发射谱线强度-重金属含量的多元线性回归模型。

可选的，所述确定待检测样本，具体包括：

25 挑选长势相同的待检测植株；

对所述待检测植株进行多种梯度 CuCl_2 溶液胁迫处理；

设定天后收集待检测植株，并进行清洗、烘干、研磨、过筛、压片处理，获得待检测样本。

根据本发明提供的具体实施例，本发明公开了以下技术效果：

30 本发明提供了一种多气体混合 LIBS 信号增强装置和重金属检

测方法，所述装置包括：固体脉冲激光器、光路系统、多气体混合球形气室、光纤收集器、光谱仪和控制器；光路系统与固体脉冲激光器连接，多气体混合球形气室与光路系统对应设置，光纤收集器与多气体混合球形气室对应设置，光谱仪与光纤收集器连接，控制器分别与光谱仪和固体脉冲激光器连接，光谱仪根据光纤收集器接收的光信号确定激光诱导击穿光谱信息；控制器根据接收的激光诱导击穿光谱信息确定图谱形式 LIBS 光谱信息；本发明为激光烧蚀待检测样品产生等离子体提供多种气体均匀混合环境气氛的能力，根据检测需求调节气体的输入量和空气的比例，调节压强，进而增强 LIBS 光谱信息以及提高重金属含量确定的准确性。

说明书附图

为了更清楚地说明本发明实施例或现有技术中的技术方案，下面将对实施例中所需要使用的附图作简单地介绍，显而易见地，下面描述中的附图仅仅是本发明的一些实施例，对于本领域普通技术人员来讲，在不付出创造性劳动性的前提下，还可以根据这些附图获得其他的附图。

图 1 为本发明实施例信号增强装置的结构示意图；

图 2 为本发明实施例信号增强装置中球形气室舱的俯视图；

图 3 为本发明实施例信号增强装置中球形气室舱的侧视图；

图 4 为本发明实施例使用信号增强装置时的结构示意图；

图 5 为本发明实施例重金属检测方法流程图；

其中，1、固体脉冲激光器；2、光路系统；3、多气体混合球形气室；4、光纤收集器；5、光谱仪；6、延时积分发生器；7、导线；8、控制器；3-1、第一气体储气罐；3-2、第二气体储气罐；3-3、第三气体储气罐；3-4、控制阀；3-5、真空泵；3-6、气体分流器；3-7、气体传输管；3-8、进气口；3-9、样品台；3-10、排气阀；3-11、气室舱；3-12、气体混合罐；3-13、石英窗口片。

具体实施方式

下面将结合本发明实施例中的附图，对本发明实施例中的技术方案进行清楚、完整地描述，显然，所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例，而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例，本领域普通技术人员在没

有做出创造性劳动前提下所获得的所有其他实施例,都属于本发明保护的范围。

本发明的目的是提供一种多气体混合 LIBS 信号增强装置和重金属检测方法,通过改变等离子体所在的气氛环境进而增强 LIBS 光谱信息以及提高重金属含量确定的准确性。

为使本发明的上述目的、特征和优点能够更加明显易懂,下面结合附图和具体实施方式对本发明作进一步详细的说明。

图 1 为本发明实施例信号增强装置的结构示意图,如图 1 所示,本发明提供一种多气体混合 LIBS 信号增强装置,所述装置包括:固体脉冲激光器 1、光路系统 2、多气体混合球形气室 3、光纤收集器 4、光谱仪 5 和控制器 8;所述光路系统 2 与所述固体脉冲激光器 1 连接,所述多气体混合球形气室 3 与所述光路系统对应设置,所述光纤收集器 4 与所述多气体混合球形气室 3 对应设置,所述光谱仪 5 通过导线 7 与所述光纤收集器 4 连接,所述控制器 8 通过导线 7 分别与 said 光谱仪 5 和所述固体脉冲激光器 1 连接。

所述固体脉冲激光器 1 用于产生激光;所述光路系统 2 用于传递激光;所述多气体混合球形气室 3 用于为待检测样品提供均匀混合气体气氛环境;所述光纤收集器 4 用于接收等离子体信号扩散过程中产生的光信号;所述等离子体信号是基于所述激光烧蚀所述待检测样品产生的;所述光谱仪 5 用于根据所述光纤收集器 4 接收的光信号确定激光诱导击穿光谱信息;所述控制器 8 用于根据接收的所述激光诱导击穿光谱信息确定图谱形式 LIBS 光谱信息;还用于获取仪器参数,并根据所述仪器参数生成控制指令控制所述固体脉冲激光器 1 产生激光;所述仪器参数包括所述光路系统 2 中透镜到所述待检测样品表面距离和激光能量。

作为一种实施方式,本发明所述装置还包括:

延时积分发生器 6,通过导线 7 分别与 said 控制器 8 和 said 光谱仪 5 连接,用于根据所述仪器参数中的延时时间和积分时间控制 said 光谱仪 5 的工作时序。

作为一种实施方式,本发明所述多气体混合球形气室 3 包括:第一气体储气罐 3-1、第二气体储气罐 3-2、第三气体储气罐 3-3、气体混合罐 3-12、

气体分流器 3-6、带有样品台 3-9 的气室舱 3-11、多根气体传输管 3-7 和真空泵 3-5；所述气体混合罐 3-12 通过管路分别与所述第一气体储气罐 3-1、所述第二气体储气罐 3-2 和所述第三气体储气罐 3-3 连接，所述气体分流器 3-6 通过管路与所述气体混合罐 3-12 连接，所述多根气体传输管 3-7 分别与所述气体分流器 3-6 和所述气室舱 3-11 连接，所述真空泵 3-5 通过管路与所述气体混合罐 3-12 连接。

所述第一气体储气罐 3-1，用于存储氩气；所述第二气体储气罐 3-2，用于存储氮气；所述第三气体储气罐 3-3，用于存储氦气；所述气体混合罐 3-12 用于将氩气、氮气和氦气混合，获得混合气体；所述气体分流器 3-6 用于对所述气体混合罐 3-12 内的所述混合气体进行分流；所述带有样品台 3-9 的气室舱 3-11 用于将所述待检测样品放置在所述样品台 3-9 上，并将所述待检测样品与所述光路系统 2 对应设置；所述多根气体传输管 3-7 用于将所述储气罐内的所述混合气体传输至所述气室舱 3-11，从而给所述待检测样品提供均匀混合气体气氛环境；所述真空泵 3-5，用于对所述气体混合罐 3-12 进行抽真空；所述光纤收集器 4 与所述样品台 3-9 表面呈 90° 。

作为一种实施方式，本发明所述多气体混合球形气室 3 还包括：

石英窗口片 3-13，设置在所述气室舱 3-11 的顶部，与所述光纤收集器 4 同一法线，用于透过所述激光烧蚀所述待检测样品产生的等离子体信号，以使所述光纤收集器 4 接收等离子体信号扩散过程中产生的光信号。

作为一种实施方式，本发明所述多气体混合球形气室 3 还包括：

控制阀 3-4，设置在所述气体分流器 3-6 与所述气体混合罐 3-12 之间的管路上，与所述控制器 8 连接，用于根据所述控制器 8 生成的控制指令控制所述气体混合罐 3-12 内混合气体流出的气体流速。

作为一种实施方式，本发明所述多气体混合球形气室 3 还包括：

排气阀 3-10，设置在所述气室舱 3-11 的底部，当所述气室舱 3-11 中气压高于大气压时，所述排气阀 3-10 会自动排放部分混合气体，保持所述气室舱 3-11 内气压稳定。

图 2 为本发明实施例信号增强装置中球形气室舱的俯视图，图 3 为本发明实施例信号增强装置中球形气室舱的侧视图，如图 2-图 3 所示，本

发明所述气室舱 3-11 为直径 20 cm 的圆球体, 所述圆球体的顶端由透光率 99%以上的所述石英窗口片 3-13 镶嵌; 所述石英窗口片 3-13 为直径 3 cm 的圆形, 圆球体上半侧平均分布多个与所述气体传输管道 3-7 连接的进气口 3-8, 多个所述进气口 3-8 在同一平面上, 该平面与所述样品台 3-9 和所述石英窗口片 3-13 均平行; 所述进气口 3-8 的个数与所述气体传输管 3-7 的根数相同, 多根所述气体传输管 3-7 通过所述进气口 3-8 插入所述气室舱 3-11; 距离圆球体底部中心 5 cm 的下侧有一个能够取出的所述样品台 3-9, 侧面有一个拉环便于拉出所述样品台 3-9。当所述气室舱 3-11 中气压高于大气压时, 所述排气阀 3-10 会自动排放部分混合气体。

图 4 为本发明实施例使用信号增强装置时的结构示意图, 如图 4 所示:

设置所述仪器参数: 先后开启所述固体脉冲激光器 1、所述光谱仪 5、所述延时积分发生器 6 后, 然后开启所述控制器 8, 等待仪器稳定; 所述仪器参数包括延时时间为 2 μ s、积分时间 18 μ s、透镜到样品表面距离为 98 mm 和激光能量 80 mJ。

获取均匀氩气、氨气和氮气混合气氛环境: 首先打开真空泵 3-5, 将气体混合罐 3-12 抽真空; 其次打开所述第一气体储气罐 3-1、所述第二气体储气罐 3-2、所述第三气体储气罐 3-3 的阀门, 流速均设置为 2 L/min, 向所述气体混合罐 3-12 同时充入氩气、氨气和氮气三种气体, 待混合后, 打开所述控制阀 3-4 且流速设置为 6 L/min, 通过气体分流器 3-6 将混合气体均匀分流为 4 管道气体通过所述气体传输管 3-7 输入所述气室舱 3-11, 待所述气室舱 3-11 底部排气阀 3-10 门被自动顶开后, 获得可进行实验的均匀氩气、氨气和氮气混合气氛环境。

获取样本 LIBS 光谱信息: 将所述样品台 3-9 从所述气室舱 3-11 的底部取出, 装置待检测样品后重新插入所述气室舱 3-11 中。通过所述控制器 8 开启所述固体脉冲激光器 1 产生 532 nm 激光, 通过所述光路系统 2 到达所述气室舱 3-11 中的待检测样品表面, 激光烧蚀待检测样品产生等离子体, 等离子体扩散过程中产生的光信号被光纤收集器 4 收集。所述光纤收集器 4 将光信号转递给所述光谱仪 5, 经所述光谱仪 5 处理后获得激光诱导击穿光谱信息并传输给所述控制器 8 的光谱信息采集软件中, 获得

LIBS 光谱信息。

获取待检测样品的 LIBS 光谱信息要求光纤收集器 4 的焦点与激光通过所述光路系统 2 中的透镜产生的焦点重合,且必须透过所述气室舱 3-11 上方的所述石英窗口片 3-13,避免被侧壁的不锈钢体遮挡信号。

图 5 为本发明实施例重金属检测方法流程图,如图 5 所示,本发明还提供一种重金属检测方法,所述方法包括:

步骤 S1: 确定待检测样本。

步骤 S2: 设置上述多气体混合 LIBS 信号增强装置的仪器参数后,利用上述多气体混合 LIBS 信号增强装置检测所述待检测样本,获得激光诱导击穿光谱信息;所述仪器参数设置延时时间为 2 μ s、积分时间 18 μ s、
10 透镜到样品表面距离为 98 mm 和激光能量 80 mJ。

步骤 S3: 对所述激光诱导击穿光谱信息进行标准正态变换处理,确定 LIBS 光谱信息。

步骤 S4: 建立发射谱线强度-重金属含量的多元线性回归模型。

步骤 S5: 将所述 LIBS 光谱信息输入多元线性回归模型,确定重金属
15 的真实含量。

作为一种实施方式,本发明所述确定待检测样本,具体包括:

步骤 S11: 挑选长势相同的待检测植株。

步骤 S12: 对所述待检测植株进行多种梯度 CuCl_2 溶液胁迫处理;胁迫所述待检测植株的 CuCl_2 溶液共有 5 个梯度,分别为 0 μM , 5 μM , 30
20 μM , 70 μM 和 100 μM 共 5 个梯度。

步骤 S13: 设定天后收集待检测植株,并进行清洗、烘干、研磨、过筛、压片处理,获得待检测样本,压片样品质量为 0.20 g,长宽高为 10 $\times$ 10 $\times$ 2 mm。

作为一种实施方式,本发明所述建立发射谱线强度-重金属含量的多元线性回归模型,具体包括:
25

步骤 S41: 获取多个测试集样本。

步骤 S42: 采用电感耦合等离子体质谱法测量各测试集样本中重金属的真实含量。

步骤 S43: 利用上述多气体混合 LIBS 信号增强装置检测各所述测试
30 集样本,获得各所述测试集样本对应的激光诱导击穿光谱信息。

步骤 S44: 对各所述测试集样本对应的所述激光诱导击穿光谱信息进行标准正态变换处理, 确定各所述测试集样本对应的 LIBS 光谱信息。

步骤 S45: 采用遗传算法筛选各所述测试集样本对应的 LIBS 光谱信息中与重金属有相关性的特征波段。

5 步骤 S46: 依据 NIST 数据库, 从多个特征波段中选取多条重金属的发射谱线。

步骤 S47: 采用多元线性回归法, 以多条重金属的发射谱线为输入, 以各测试集样本中重金属的真实含量为输出, 建立发射谱线强度-重金属含量的多元线性回归模型。

10 本发明装置用于检测水稻叶片重金属铜积累量的具体方法包括:

步骤 S1: 栽培水稻叶片植株, 挑选长势相同植株进行不同 CuCl_2 溶液胁迫处理, 20 天后收集样本进行清洗, 快速烘干、研磨、过筛、压片作为待检测样本; 胁迫水稻叶片植株的 CuCl_2 溶液共有 5 个梯度, 分别为 $0\ \mu\text{M}$, $5\ \mu\text{M}$, $30\ \mu\text{M}$, $70\ \mu\text{M}$ 和 $100\ \mu\text{M}$ 共 5 个梯度; 用 $20\ \text{mM}$ 的 Na_2EDTA 和蒸馏水先后清洗水稻叶片样品后, 在 80°C 烘箱中烘干样品; 在自动研磨仪进行快速粉碎, 频率 $60\ \text{Hz}$, 时间 $80\ \text{s}$; 压片样品质量为 $0.20\ \text{g}$, 长宽高为 $10\times 10\times 2\ \text{mm}$ 。

步骤 S2: 设置信号增强装置的仪器参数后采用多气体混合 LIBS 信号增强装置获取步骤 S1 中待测样本的激光诱导击穿光谱数据 X; 仪器参数包括延时时间为 $2\ \mu\text{s}$ 、积分时间 $18\ \mu\text{s}$ 、透镜到样品表面距离为 $98\ \text{mm}$ 和激光能量 $80\ \text{mJ}$ 。

步骤 S3: 对所述激光诱导击穿光谱信息 X 进行标准正态变换处理, 得到 LIBS 光谱信息 X1。

步骤 S4: 建立样本铜元素发射谱线强度-铜元素含量的多元线性回归模型。

步骤 S5: 将所述 LIBS 光谱信息输入样本铜元素发射谱线强度-铜元素含量的多元线性回归模型, 确定重金属铜元素的真实含量。

步骤 S4: 建立样本铜元素发射谱线强度-铜元素含量的多元线性回归模型, 具体包括:

30 步骤 S41: 采用电感耦合等离子体质谱法测量各测试集样本中重金属

铜元素的真实含量 y ；。

步骤 S42: 采用遗传算法筛选各测试集样本对应的 LIBS 光谱信息 X_1 中与水稻叶片 Cu 有相关性的特征波段 x 。

步骤 S43: 依据 NIST 数据库, 从特征波段 x 中定位 2 条铜元素的发射谱线, 记录谱线为 Cu I 324.87 nm 和 Cu I 327.46 nm。

步骤 S44: 采用多元线性回归法, 以铜元素发射谱线强度分别以 I_{324} 和 I_{327} 为输入向量, 真实值 y 为输出向量, 建立样本铜元素发射谱线强度-铜元素含量的多元线性回归模型: $y_d = 0.7506I_{327} - 0.3489I_{324} - 198.5752$; 相关性达到 0.96。

与现有技术相比, 本发明具有以下优点:

(1) 本发明增加了多气体混合球形气室, 具有为激光烧蚀样品产生等离子体提供多种气体均匀混合环境气氛的能力, 根据检测需求调节混合气体比例, 通过改变等离子体所在的气氛环境进而增强 LIBS 光谱信息以及提高重金属含量确定的准确性。

(2) 本发明公开的多气体混合 LIBS 信号增强装置具有不接触强酸碱试剂、操作简便快捷、低成本等特点。

(3) 本发明能够控制多种气体的混合比例, 实现需要的不同比例气体混合。

(4) 本发明利用多气体混合环境气氛增强 LIBS 光谱信息, 进而提高定量化检测重金属含量的精度和灵敏性。

(5) 利用多气体混合 LIBS 信号增强装置实现了重金属元素的快速、准确、大批量检测检测。

本说明书中各个实施例采用递进的方式描述, 每个实施例重点说明的都是与其他实施例的不同之处, 各个实施例之间相同相似部分互相参见即可。

本文中应用了具体个例对本发明的原理及实施方式进行了阐述, 以上实施例的说明只是用于帮助理解本发明的方法及其核心思想; 同时, 对于本领域的一般技术人员, 依据本发明的思想, 在具体实施方式及应用范围上均会有改变之处。综上所述, 本说明书内容不应理解为对本发明的限制。

1、一种多气体混合 LIBS 信号增强装置，其特征在于，所述装置包括：

固体脉冲激光器，用于产生激光；

光路系统，与所述固体脉冲激光器连接，用于传递激光；

5 多气体混合球形气室，与所述光路系统对应设置，用于为待检测样品提供均匀混合气体气氛环境；

光纤收集器，与所述多气体混合球形气室对应设置，用于接收等离子体信号扩散过程中产生的光信号；所述等离子体信号是基于所述激光烧蚀所述待检测样品产生的；

10 光谱仪，与所述光纤收集器连接，用于根据所述光纤收集器接收的光信号确定激光诱导击穿光谱信息；

控制器，分别与 said 光谱仪和 said 固体脉冲激光器连接，用于根据接收的所述激光诱导击穿光谱信息确定 LIBS 光谱信息；还用于获取仪器参数，并根据所述仪器参数生成控制指令控制所述固体脉冲激光器产生激光；所述仪器参数包括所述光路系统中透镜到所述待检测样品表面距离和激光能量。

2、根据权利要求 1 所述的多气体混合 LIBS 信号增强装置，其特征在于，所述装置还包括：

20 延时积分发生器，分别与 said 控制器和 said 光谱仪连接，用于根据所述仪器参数中的延时时间和积分时间控制所述光谱仪的工作时序。

3、根据权利要求 1 所述的多气体混合 LIBS 信号增强装置，其特征在于，所述多气体混合球形气室包括：

第一气体储气罐，用于存储氩气；

第二气体储气罐，用于存储氦气；

25 第三气体储气罐，用于存储氮气；

气体混合罐，通过管路分别与 said 第一气体储气罐、said 第二气体储气罐和 said 第三气体储气罐连接，用于将氩气、氦气和氮气混合，获得混合气体；

30 气体分流器，通过管路与 said 气体混合罐连接，用于对所述气体混合罐内的所述混合气体进行分流；

带有样品台的气室舱，用于将所述待检测样品放置在所述样品台上，并将所述待检测样品与所述光路系统对应设置；

多根气体传输管，分别与所述气体分流器和所述气室舱连接，用于将所述储气罐内的所述混合气体传输至所述气室舱，从而给所述待检测样品提供均匀混合气体气氛环境；

真空泵，通过管路与所述气体混合罐连接，用于对所述气体混合罐进行抽真空。

4、根据权利要求3所述的多气体混合 LIBS 信号增强装置，其特征在于，所述多气体混合球形气室还包括：

10 石英窗口片，设置在所述气室舱的顶部，与所述光纤收集器同一法线，用于透过所述激光烧蚀所述待检测样品产生的等离子体信号，以使所述光纤收集器接收等离子体信号扩散过程中产生的光信号。

5、根据权利要求3所述的多气体混合 LIBS 信号增强装置，其特征在于，所述多气体混合球形气室还包括：

15 控制阀，设置在所述气体分流器与所述气体混合罐之间的管路上，与所述控制器连接，用于根据所述控制器生成的控制指令控制所述气体混合罐内混合气体流出的气体流速。

6、根据权利要求3所述的多气体混合 LIBS 信号增强装置，其特征在于，所述多气体混合球形气室还包括：

20 排气阀，设置在所述气室舱的底部，当所述气室舱中气压高于大气压时，所述排气阀会自动排放部分混合气体，保持所述气室舱内气压稳定。

7、根据权利要求3所述的多气体混合 LIBS 信号增强装置，其特征在于，所述气室舱为直径 20 cm 的圆球体，所述圆球体的顶端由所述石英窗口片镶嵌；所述石英窗口片为直径 3 cm 的圆形，圆球体上半侧平均分布多个与所述气体传输管道连接的进气口，多个所述进气口在同一平面上，该平面与所述样品台和所述石英窗口片均平行；所述进气口的个数与
25 所述气体传输管的根数相同，多根所述气体传输管通过所述进气口插入所述气室舱。

8、一种重金属检测方法，其特征在于，所述方法包括：
30 确定待检测样本；

利用权利要求 1-7 任一项所述的多气体混合 LIBS 信号增强装置检测所述待检测样本，获得激光诱导击穿光谱信息；

对所述激光诱导击穿光谱信息进行标准正态变换处理，确定 LIBS 光谱信息；

5 建立发射谱线强度-重金属含量的多元线性回归模型；

将所述 LIBS 光谱信息输入多元线性回归模型，确定重金属的真实含量。

9、根据权利要求 8 所述的重金属检测方法，其特征在于，所述建立发射谱线强度-重金属含量的多元线性回归模型，具体包括：

10 获取多个测试集样本；

采用电感耦合等离子体质谱法测量各测试集样本中重金属的真实含量；

15 利用权利要求 1-7 任一项所述的多气体混合 LIBS 信号增强装置检测各所述测试集样本，获得各所述测试集样本对应的激光诱导击穿光谱信息；

对各所述测试集样本对应的所述激光诱导击穿光谱信息进行标准正态变换处理，确定各所述测试集样本对应的 LIBS 光谱信息；

采用遗传算法筛选各所述测试集样本对应的 LIBS 光谱信息中与重金属有相关性的特征波段；

20 依据 NIST 数据库，从多个特征波段中选取多条重金属的发射谱线；

采用多元线性回归法，以多条重金属的发射谱线为输入，以各测试集样本中重金属的真实含量为输出，建立发射谱线强度-重金属含量的多元线性回归模型。

25 10、根据权利要求 7 所述的重金属检测方法，其特征在于，所述确定待检测样本，具体包括：

挑选长势相同的待检测植株；

对所述待检测植株进行多种梯度 CuCl_2 溶液胁迫处理；

设定天后收集待检测植株，并进行清洗、烘干、研磨、过筛、压片处理，获得待检测样本。

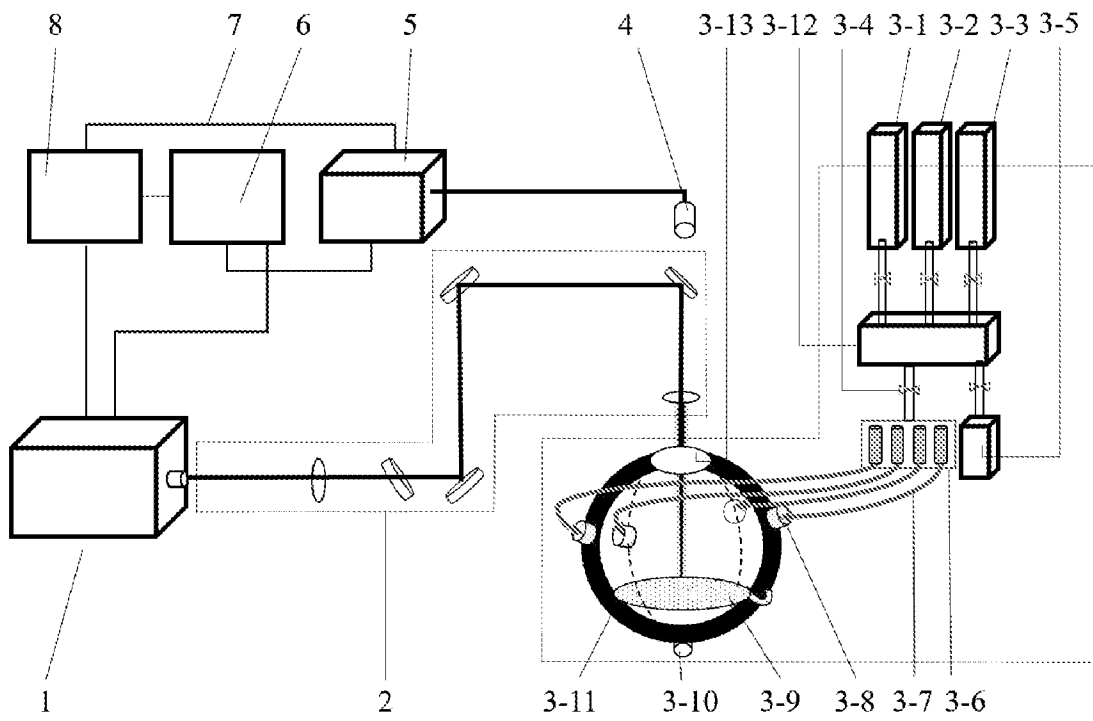


图 1

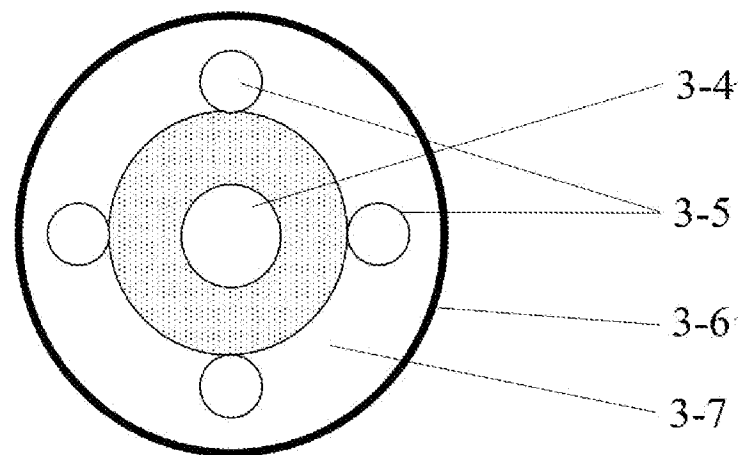


图 2

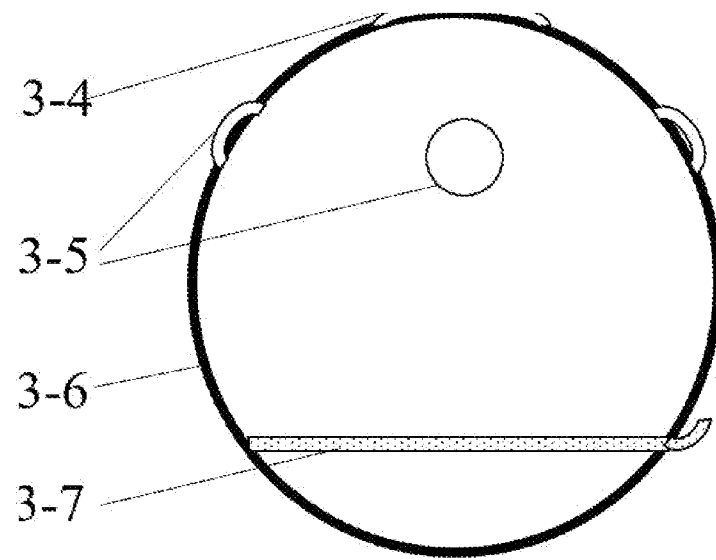


图 3

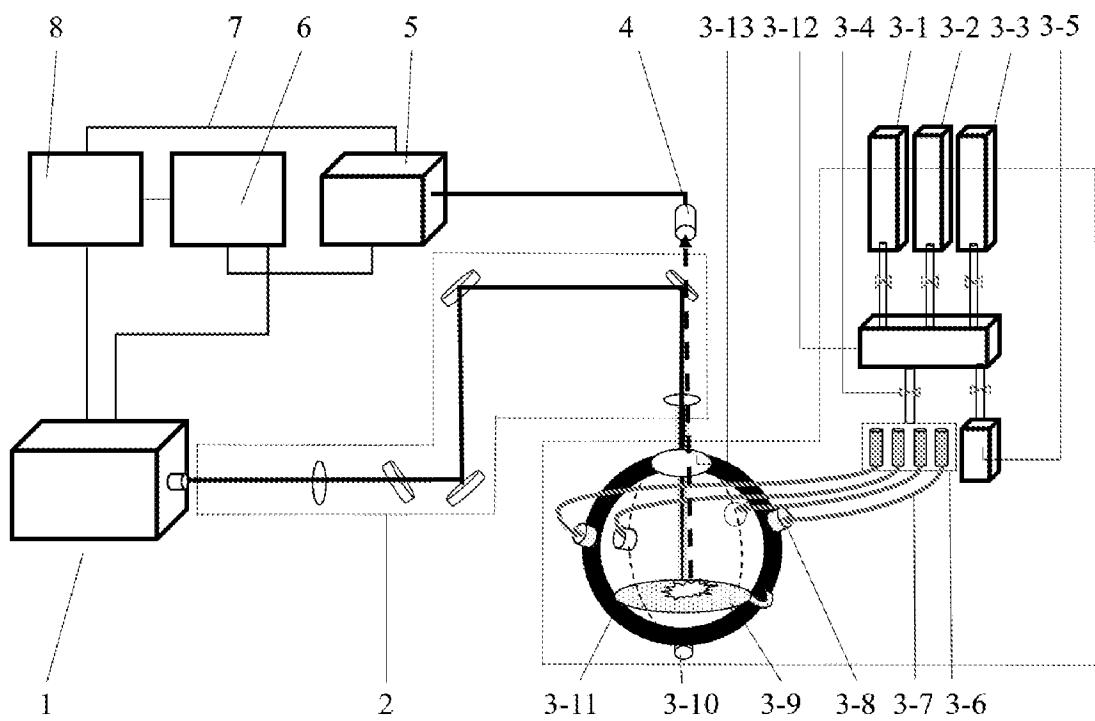


图 4

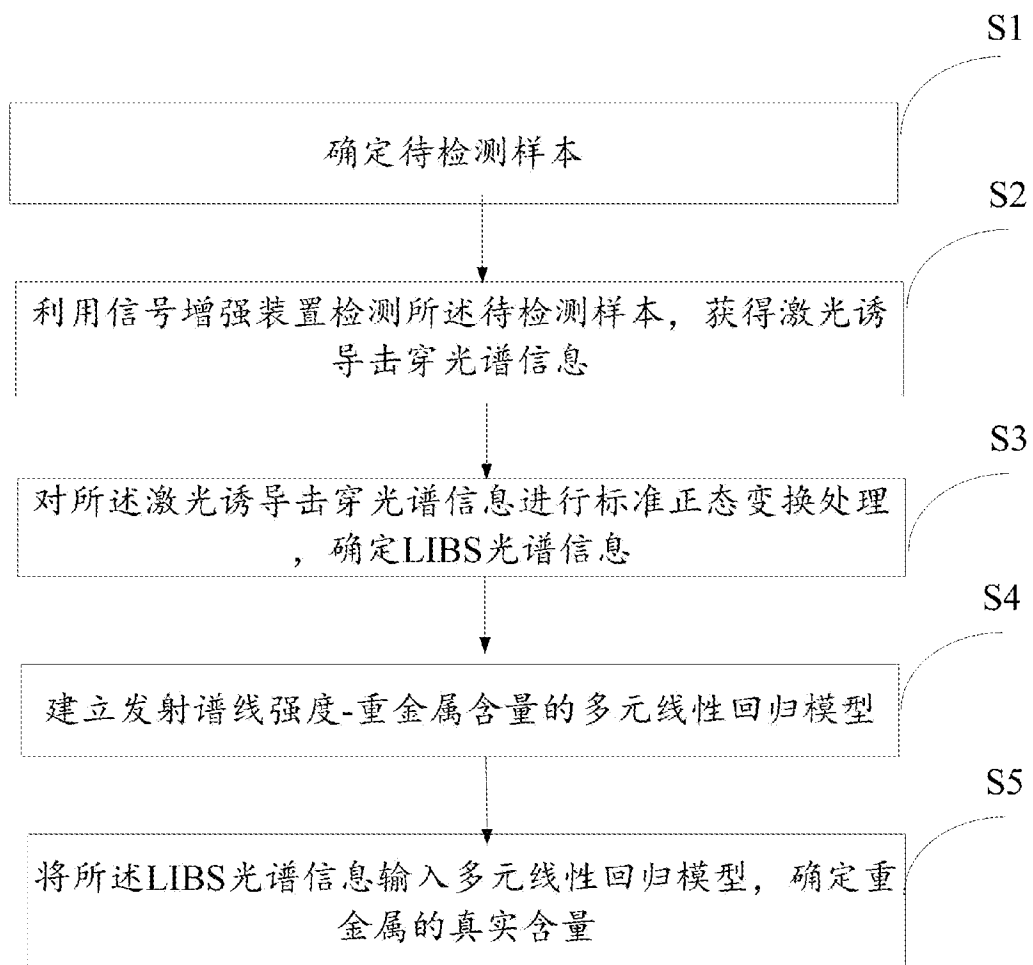


图 5

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/CN2020/095372

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

G01N 21/63(2006.01)i

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

G01N21/-

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

CNPAT, CNKI, WPI, EPODOC: 浙江大学, 王唯, 刘小丹, 刘飞, 孔汶汶, 申婷婷, 陈榕钦; 激光诱导击穿, LIBS, 光谱; 作物, 微量元素, 重金属, 基体效应; 气室, 腔, 容器; 混合, 惰性气体, 氦, 氮, 氮; laser 1w induced breakdown, spectr+, mix+, gas, inert gas, chamber, vessel

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	CN 104374753 A (ZHEJIANG UNIVERSITY) 25 February 2015 (2015-02-25) description, paragraphs [0032]-[0046], and figures 1-2	1-10
Y	CN 110132943 A (TSINGHUA UNIVERSITY) 16 August 2019 (2019-08-16) description, paragraphs [0007]-[0017]	1-10
A	CN 107907530 A (HUAZHONG UNIVERSITY OF SCIENCE AND TECHNOLOGY) 13 April 2018 (2018-04-13) entire document	1-10
A	CN 104502330 A (DALIAN UNIVERSITY OF TECHNOLOGY) 08 April 2015 (2015-04-08) entire document	1-10
A	US 2016084757 A1 (NGP INC.) 24 March 2016 (2016-03-24) entire document	1-10
A	US 6466309 B1 (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 15 October 2002 (2002-10-15) entire document	1-10



Further documents are listed in the continuation of Box C.



See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

“A” document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

“E” earlier application or patent but published on or after the international filing date

“L” document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

“O” document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

“P” document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

“T” later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

“X” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

“Y” document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

“&” document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

17 November 2020

Date of mailing of the international search report

27 November 2020

Name and mailing address of the ISA/CN

China National Intellectual Property Administration (ISA/
CN)
No. 6, Xitucheng Road, Jimenqiao, Haidian District, Beijing
100088
China

Facsimile No. (86-10)62019451

Authorized officer

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT
Information on patent family members

International application No.

PCT/CN2020/095372

Patent document cited in search report			Publication date (day/month/year)	Patent family member(s)			Publication date (day/month/year)
CN	104374753	A	25 February 2015	CN	104374753	B	28 September 2016
CN	110132943	A	16 August 2019	None			
CN	107907530	A	13 April 2018	None			
CN	104502330	A	08 April 2015	CN	104502330	B	27 June 2017
US	2016084757	A1	24 March 2016	US	9784674	B2	10 October 2017
				CA	2904850	A1	22 March 2016
US	6466309	B1	15 October 2002	None			

国际检索报告

国际申请号

PCT/CN2020/095372

A. 主题的分类

G01N 21/63 (2006.01) i

按照国际专利分类(IPC)或者同时按照国家分类和IPC两种分类

B. 检索领域

检索的最低限度文献(标明分类系统和分类号)

G01N21/-

包含在检索领域中的除最低限度文献以外的检索文献

在国际检索时查阅的电子数据库(数据库的名称, 和使用的检索词(如使用))

CNPAT, CNKI, WPI, EP0D0C: 浙江大学, 王唯, 刘小丹, 刘飞, 孔汶汶, 申婷婷, 陈榕钦; 激光诱导击穿, LIBS, 光谱; 作物, 微量元素, 重金属, 基体效应; 气室, 腔, 容器; 混合, 惰性气体, 氦, 氖, 氮; laser 1w induced breakdown, spectr+, mix+, gas, inert gas, chamber, vessel

C. 相关文件

类 型*	引用文件, 必要时, 指明相关段落	相关的权利要求
Y	CN 104374753 A (浙江大学) 2015年 2月 25日 (2015 - 02 - 25) 说明书第[0032]-[0046]段, 附图1-2	1-10
Y	CN 110132943 A (清华大学) 2019年 8月 16日 (2019 - 08 - 16) 说明书第[0007]-[0017]段	1-10
A	CN 107907530 A (华中科技大学) 2018年 4月 13日 (2018 - 04 - 13) 全文	1-10
A	CN 104502330 A (大连理工大学) 2015年 4月 8日 (2015 - 04 - 08) 全文	1-10
A	US 2016084757 A1 (NGP INC.) 2016年 3月 24日 (2016 - 03 - 24) 全文	1-10
A	US 6466309 B1 (CALIFORNIA INSTITUTE OF TECHNOLOGY) 2002年 10月 15日 (2002 - 10 - 15) 全文	1-10

☐ 其余文件在C栏的续页中列出。☒ 见同族专利附件。

* 引用文件的具体类型:

“A” 认为不特别相关的表示了现有技术一般状态的文件

“E” 在国际申请日的当天或之后公布的在先申请或专利

“L” 可能对优先权要求构成怀疑的文件, 或为确定另一篇引用文件的公布日而引用的或者因其他特殊理由而引用的文件(如具体说明的)

“O” 涉及口头公开、使用、展览或其他方式公开的文件

“P” 公布日先于国际申请日但迟于所要求的优先权日的文件

“T” 在申请日或优先权日之后公布, 与申请不相抵触, 但为了理解发明之理论或原理的在后文件

“X” 特别相关的文件, 单独考虑该文件, 认定要求保护的发明不是新颖的或不具有创造性

“Y” 特别相关的文件, 当该文件与另一篇或者多篇该类文件结合并且这种结合对于本领域技术人员为显而易见时, 要求保护的发明不具有创造性

“&” 同族专利的文件

国际检索实际完成的日期

2020年 11月 17日

国际检索报告邮寄日期

2020年 11月 27日

ISA/CN的名称和邮寄地址

中国国家知识产权局(ISA/CN)

中国北京市海淀区蓟门桥西土城路6号 100088

传真号 (86-10)62019451

授权官员

李小矛

电话号码 (86-10)53962478

国际检索报告
关于同族专利的信息

国际申请号

PCT/CN2020/095372

检索报告引用的专利文件			公布日 (年/月/日)	同族专利	公布日 (年/月/日)
CN	104374753	A	2015年 2月 25日	CN 104374753 B	2016年 9月 28日
CN	110132943	A	2019年 8月 16日	无	
CN	107907530	A	2018年 4月 13日	无	
CN	104502330	A	2015年 4月 8日	CN 104502330 B	2017年 6月 27日
US	2016084757	A1	2016年 3月 24日	US 9784674 B2	2017年 10月 10日
				CA 2904850 A1	2016年 3月 22日
US	6466309	B1	2002年 10月 15日	无	