

基于遗传神经网络的激光诱导击穿光谱元素定量分析技术

沈沁梅¹ 周卫东^{1,2} 李科学¹

(¹浙江师范大学信息光学研究所, 浙江 金华 321004
²浙江师范大学-浙江大学光学联合实验室, 浙江 杭州 310027)

摘要 提出了一种基于遗传神经网络定量分析模型的激光诱导击穿光谱(LIBS)分析技术。采用误差反向传播(BP)算法构造三层神经网络(ANN)结构,通过遗传算法对神经网络权值和阈值进行优化,并将该定量分析模型与LIBS技术有机结合,实现了元素含量的高精度检测。对土壤中的Ba和Ni元素进行定量检测,平均相对误差分别为4.15%和6.06%,相关系数分别为0.983和0.990,检测精度明显优于BP-ANN方法和光谱分析中常用的内标法。研究表明遗传神经网络建模方法具有很好的预测效果,为LIBS技术进行元素高精度检测提供了一种新的建模方法。

关键词 光谱学;定量检测;激光诱导击穿光谱;遗传神经网络

中图分类号 O433.4 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.0315001

Quantative Elemental Analysis Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy and Neuro-Genetic Approach

Shen Qinmei¹ Zhou Weidong^{1,2} Li Kexue¹

(¹The Institute of Information Optics, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)
(²Joint Research Laboratory of Optics of Zhejiang Normal University and Zhejiang University, Hangzhou, Zhejiang 310027, China)

Abstract A quantitative analysis technique based on laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) of neuro-genetic model is proposed. A three-layer back-propagation (BP) artificial neural networks (ANN) is constructed as a basic calibration model for LIBS analysis. The weight and threshold of the ANN are optimized by genetic algorithm. By combining calibration model with LIBS technique, high precision detection is achieved. The concentrations of Ba and Ni in soil samples are detected by using the given quantitative analysis technique. The mean relative errors are 4.15% and 6.06% respectively, and the correlation coefficients are 0.983 and 0.990 respectively. The presented results demonstrate that the neuro-genetic approach performs better than BP-ANN and conventional calibration method in LIBS quantitative analysis. The analytical results based on neuro-genetic approach in this study are well predicted, which provide a new modeling of high accuracy quantitative elemental analysis for LIBS technique.

Key words spectroscopy; quantitative determination; laser induced breakdown spectroscopy; neuro-genetic

OCIS codes 300.6365; 140.3440; 200.4260

1 引 言

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)是一种利用高

强度脉冲激光激发样品产生等离子体,通过光谱仪获取原子和离子发射谱线并进行分析,由分析线的

收稿日期: 2010-08-17; 收到修改稿日期: 2010-11-02

基金项目: 教育部科技计划重点项目(208056)、浙江省高校重大科技攻关项目(ZD2009006)和浙江省自然科学基金(Y1100268)资助课题。

作者简介: 沈沁梅(1985—),女,硕士研究生,主要从事激光光谱检测技术方面的研究。E-mail: tina851412@163.com

导师简介: 周卫东(1966—),男,研究员,教授,主要从事激光光谱检测和激光技术等方面的研究。

E-mail: wdzhou@zjnu.cn(通信联系人)

位置及信号强度获取物质成分和浓度的分析技术。LIBS 技术具有无需复杂的样品预处理、操作快捷、能同时对多种元素进行分析等特点,在物质成分分析方面具有广阔的应用前景^[1,2]。近年来,LIBS 技术逐渐被用于环境监测、工业加工、生物医学研究、军事安全需要、宇宙开发、斑疵分析、考古学研究和艺术品分析等诸多领域^[3~6]。

定量分析方法是 LIBS 技术应用的关键之一,目前 LIBS 定量分析最为普遍使用的方法是建立在已知浓度和元素分析线强度之间对应关系上的定标曲线法,并取得了一定的成就^[7,8],然而定量分析结果的精度常受到基体效应和自吸收效应的制约。神经网络(ANN)是一种模仿动物神经网络行为特征进行分布式并行信息处理的数学模型,具有非线性映射、自适应学习和稳健等特点。近年来,基于梯度下降法的误差反向传播神经网络(BP-ANN)逐渐被国外的一些研究者用于 LIBS 定量分析中。研究表明 BP-ANN 应用于 LIBS 定量分析能减小基体效应对定量分析的影响,从而提高了 LIBS 的检测精度^[9~12]。然而,基于梯度下降法的 BP-ANN 收敛速度慢且易陷入局部最优解;另外,神经网络的初始连接权值和阈值的选择缺乏理论依据,一般都是随机选取的,很难保证其全局性。

遗传算法(GA)是一种以自然选择和遗传理论为基础,将生物进化过程中适者生存原则与群体内部染色体的随机信息交换机制相结合产生的全局寻优算法。该算法从许多点开始搜索,因而可以防止收敛于局部最优解。将遗传算法与 BP-ANN 相结合,用遗传算法对 BP-ANN 的初始权值和阈值进行寻优,既克服了寻优中的盲目性,又避免了局部收敛

情况的发生。

本文将遗传神经网络和 LIBS 技术相结合,构造一种基于遗传算法的反向传播神经网络(GA-BP-ANN)定量分析模型,分析土壤中 Ba 和 Ni 元素的浓度。网络训练过程中,首先利用遗传算法对网络权值和阈值进行全局搜索,保证其落入全局最优点的邻域,然后再用 BP-ANN 对权值和阈值进行细化训练,进一步减小误差,使其收敛于全局最优解或性能很好的近似最优解。用该方法与 LIBS 技术有机结合检测土壤中 Ba 和 Ni 元素含量,取得了较好的结果。结果表明,预测集样品的模型预测值与标准浓度值的相关系数都达到 0.98 以上,所建模型具有较好的实际应用价值。

2 遗传神经网络原理

2.1 BP 神经网络

图 1 为误差 BP-ANN^[13]的原理和结构图。通过神经元,输入量 x_i 与权值 w_i 相乘对其求和,并与一个给定的阈值 b 相减,将差值通过传递函数 f 转换得到输出 n 。采用三层网络结构,包含输入层、输出层和一个隐层,各层之间的神经元通过权值和阈值相互连接构成一个网络。BP 算法通过一边向后传播误差、一边修正误差的方法来不断调节权值和阈值,以实现或逼近所希望的输入输出映射关系。BP-ANN 根据网络的实际输出与期望输出之间的误差平方和,通过误差的反向传播,利用梯度下降法迭代调整神经元之间的权值与阈值,当收敛到预设的目标误差 E_{BP} 时训练结束。因此,它的训练预测结果常依赖于权值和阈值的设置。

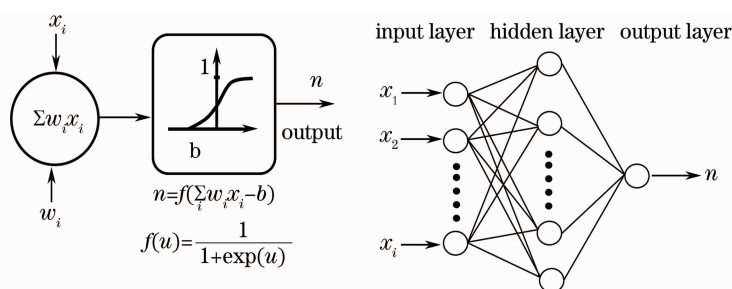


图 1 神经网络原理及结构图

Fig. 1 Principle and architecture of artificial neural network

BP-ANN 采用基于梯度下降的误差反向传播算法进行学习,在网络的设计过程中,往往要经过反复的训练和试凑,无法保证每次训练时 BP 算法的收敛性和全局最优性,因而在实际应用中,BP 算法

存在明显的局限性。首先,通过梯度下降法在权值和阈值空间中寻找问题的最优解,极易陷入局部最优。另外,神经网络初始连接权值及阈值的选择缺乏理论依据,具有很大的随机性,难以控制其具有全

局性的初始解。因此,寻得全局最优解的可能性小,限制了BP-ANN很好地应用。

2.2 遗传神经网络

遗传算法是模拟达尔文生物进化论中自然选择和遗传学机理的生物进化过程的计算模型^[14],是一种通过模拟自然进化过程搜索最优解的方法,具有很强的宏观搜索能力和良好的全局优化性能。由于GA的整体搜索策略和优化搜索方法在计算上不依赖于梯度信息或其他辅助知识,而只需要影响搜索方向的适应度函数,具有很好的稳健性。故在处理高度复杂的非线性问题时,表现出了优越性。

为了克服BP-ANN收敛速度慢且容易陷入局部最优解的缺点,将遗传算法引入到BP-ANN的权值和阈值训练过程中,从而构造一种基于遗传算法的BP-ANN。网络结构与BP-ANN相同,但网络训练分为两步:首先在起始阶段采用遗传算法对网络权值和阈值进行全局搜索,保证其落入全局最优点的邻域;然后用梯度法对网络权值进行细化训练,进一步减小误差,使其收敛于全局最优解或性能很好的近似最优解,GA-BP-ANN模型的具体优化流程如图2所示。

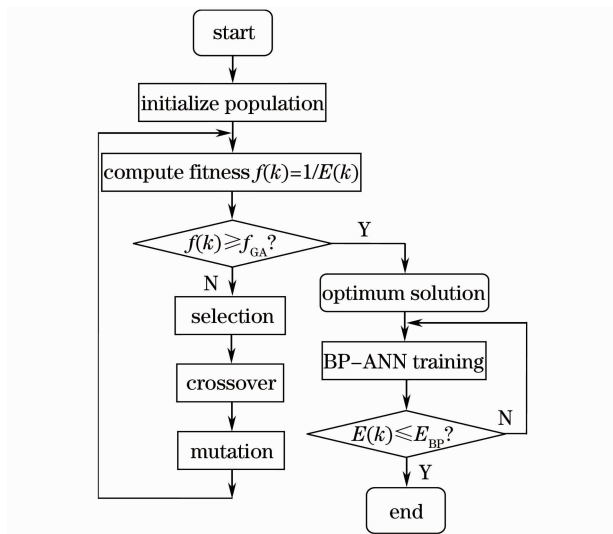


图2 GA-BP-ANN优化模型

Fig. 2 Optimization model of GA-BP-ANN

在GA优化BP神经网络的初始权值和阈值的过程中,首先由GA对BP网络权值、阈值的解空间进行实数编码,随机产生一个初始的群体。然后,调用BP-ANN对群体中的每个个体进行适应度评价,GA在进化搜索过程中是以适应度函数为依据的,

故适应度函数的选择直接影响到GA的收敛速度以及能否找到最优解。适应度函数表示为

$$f(x) = \frac{1}{\sum_{k=1}^q (y_k - t_k)^2}, \quad (1)$$

式中 t 为期望值,对应训练样本元素的真实含量, y 为网络的输出值,对应预测含量, q 为训练集样本数。适应度函数值为训练集误差平方和的倒数,最优化问题是求适应度函数的最大值。在优化过程中,根据个体的适应度值,GA对群体中的个体进行选择、交叉、变异等操作。按照这样的进化原则,逐代进化,使得训练集误差平方和不断减小,适应度函数值不断增大。当适应度函数值达到目标适应度值 f_{GA} 时,遗传算法进化结束,得到最佳个体,从而获得权值和阈值的最优解,并将其作为BP-ANN的初始权值和阈值细化训练网络,进行精确求解。

3 实验部分

3.1 实验系统

LIBS实验系统在文献[15]中已有详细报道,主要包括调Q脉冲Nd:YAG激光器、光纤光谱仪、二维精密移动平台和数据采集计算机。Nd:YAG激光器工作波长为1064 nm,脉宽为10 ns,脉冲能量为100 mJ,激光工作频率取1 Hz。多通道快触发型小型光纤光谱仪(Avantes公司)探测波长范围为196~510 nm,光谱采样间隔小于0.08 nm,积分时间为2 ms,采用脉冲外触发采样的工作方式。工作中,激光光束通过一个反射镜和一个焦距为50 mm的凸透镜后聚焦到样品表面产生激光等离子体,实验样品放置在二维精密移动平台上,石英光纤探头距靶点约25 mm,与激光束夹角约45°,光谱仪记录等离子体光谱并传给计算机处理。

3.2 样品制备

本研究将遗传神经网络和LIBS技术相结合,对土壤样品中的Ba和Ni元素进行定量分析。实验样品采用在中国计量科学院购买的国家标准物质土壤样品GBW07406, GBW07419, GBW07421, GBW07429,用这些标准样品按一定比例配置成14个样品。每个样品用1066.576 Pa/cm²的压力制成直径约33 mm,厚约2.5 mm的片状样品,供实验使用,各样品中Ba和Ni的含量如表1所示。

表 1 土壤样品中 Ba 和 Ni 的浓度

Table 1 Concentration of Ba and Ni in soil samples

Element	1 [#]	2 [#]	3 [#]	4 [#]	5 [#]	6 [#]	7 [#]	8 [#]	9 [#]	10 [#]	11 [#]	12 [#]	13 [#]	14 [#]
Ba /($\mu\text{g/g}$)	118	469	448	716	417	293.5	582	434.3	345	283	458.5	592.5	427.3	544.3
Ni /($\mu\text{g/g}$)	53	23	23	41	47	38	32	39	33	38	23	32	39	29

3.3 定量分析模型的建立

采用 LIBS 实验系统获取土壤样品光谱数据, 每个光谱是采用 50 次激光轰击样品表面不同位置后所得 50 个光谱的平均, 以消除偶然误差对光谱强度的影响。再将求平均所得光谱数据进行扣背景、寻峰、谱线拟合等常规光谱处理获得有效光谱数据, 图 3 为预处理后的 Ba 元素光谱。取无谱线干扰的 Ba II 455.40 nm 和 Ni I 349.30 nm 这两条谱线作为分析线。为克服实验参数及环境的影响, 选取在各样品中含量基本相等的 Si 元素作为参考元素, 取分析线附近的 Si 谱线作为参考谱线, 利用 Si I 478.30 nm 谱线对 Ba 谱线进行强度归一化, 用 Si I 302.16 nm 谱线对 Ni 谱线进行强度归一化。取样品分析元素浓度与参考元素浓度的比值作为最终的标准浓度。在保证整个谱线轮廓完整的前提下, 在分析谱线左右平均各取 10 个点, 这 20 个点对应的强度值和峰值强度构成一个数据矩阵。将其中的 9 个样品的数据矩阵划分为训练集样本, 另外 5 个划分为预测集样本(10[#], 11[#], 12[#], 13[#], 14[#])。采用三层 BP-ANN 模型: 输入层、隐层和输出层。输入层与隐层、隐层与输出层之间的传递函数都用 logsig 函数, 优化算法选用的是带动量因子的自适应学习率 BP 算法。输入层神经元个数为 21, 输出层神经元个数为 1, 即为所预测元素浓度。将训练集样本数据矩阵和训练集标准浓度矩阵分别作为 ANN 的输入矢量和标准输出。通过元素含量的预测误差情况与隐层神经元的个数之间的关系, 最终确定两个元素分别建立的分析模型的隐层神经元个数均为 25。在 BP-ANN 开始训练之前, 网络的初始权值和阈值通过遗传算法进行优化, 避免网络训练过程陷入局部收敛, 以提高网络的泛化能力。GA 算法进化过程中的初始种群数取 100, 总进化代数取 100, 两条染色体上基因的交换概率为 80%, 变异概率是 20%, 得到优化的个体。将此优化个体作为 ANN 的初始权值和阈值, 进行细化训练, 训练结束时的网络模型即为定量分析模型。神经网络最大迭代次数取 4000 次, 学习速率为 0.01, 动量因子取 0.8。

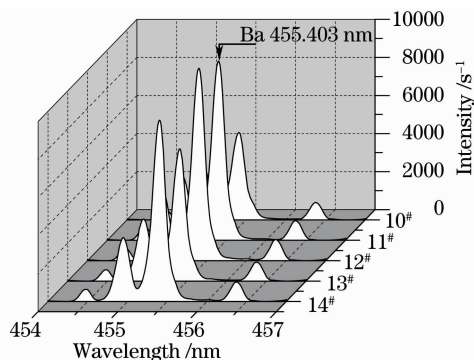


图 3 Ba 元素 LIBS 光谱图

Fig. 3 LIBS spectrogram of Ba

LIBS 光谱数据与神经网络的结合方式是模型建立的技术关键之一。在研究过程中, 对神经网络输入层神经元数据的选取做了分析比较, 分别使用同一分析元素的多条灵敏线和单一谱线的多个数据点作为神经网络输入层的输入矩阵进行预测分析, 研究发现采用单一谱线的多个数据点强度作为神经网络输入得到的定量分析模型的预测能力比前者强。同时, 国外 LIBS 研究小组采用单一谱线强度作为神经网络的输入并得到了很好的研究结果^[10,12,16], 本文采用单一谱线多个数据点作为神经网络输入层的输入矩阵来进行定量分析。

3.4 预测结果分析

采用经上述方法优化后的网络模型对预测集土壤样品中元素 Ba 和 Ni 进行定量检测。将元素 Ba 和 Ni 的预测集样本数据分别输入定量分析模型, 得到了预测浓度, 同时分别采用 BP-ANN 方法和内定标法对两种分析元素的浓度进行检测, 并将这两种方法得到的定量分析结果与 GA-BP-ANN 预测结果做了比较, 3 种方法的分析结果如表 2 所示。为进一步验证 GA-BP-ANN 方法的有效性, 分别比较了 3 种分析方法预测结果的平均相对误差 (MRE) 和相关系数 (R) 如表 3 所示。表 2 和表 3 的比较结果表明 GA-BP-ANN 方法具有相对误差小、预测相关性好、定量分析可靠性强等优点。因此, GA-BP-ANN 结合 LIBS 技术可以实现对土壤中元素 Ba 和 Ni 的高精度定量检测。

表2 GA-BP-ANN, BP-ANN 和内定标方法的结果比较

Table 2 Comparative results of GA-BP-ANN, BP-ANN and calibration curve approaches

Element	Sample	Standard	GA-BP-ANN		BP-ANN		Calibration	
		mass fraction /% ($\times 10^{-4}$)	Predictions mass fraction /% ($\times 10^{-4}$)	Relative accuracy /%	Predictions mass fraction /% ($\times 10^{-4}$)	Relative accuracy /%	Predictions mass fraction /% ($\times 10^{-4}$)	Relative accuracy /%
Ba	10 [#]	10.31	9.628	6.62	9.619	6.7	8.557	17
	11 [#]	15.36	16.33	6.32	16.12	4.95	19.78	28.8
	12 [#]	19.41	19.38	0.155	21.38	10.1	21.94	13
	13 [#]	15.15	14.37	5.15	12.99	14.3	13.26	12.5
	14 [#]	18.26	17.8	2.52	18.9	3.51	20.75	13.6
Ni	10 [#]	1.384	1.455	5.13	1.465	5.85	1.719	24.2
	11 [#]	0.7703	0.8707	13	0.9577	24.3	1.164	51.1
	12 [#]	1.048	1.065	1.62	1.104	5.34	1.071	2.2
	13 [#]	1.383	1.486	7.45	1.515	9.54	1.487	7.52
	14 [#]	0.973	1.003	3.08	1.047	7.61	1.674	72

* Relative accuracy = |Predictions mass fraction - Standard mass fraction| / Standard mass fraction

表3 由 GA-BP-ANN, BP-ANN 和内定标方法所建定标模型的比较

Table 3 Comparison of the calibration models constructed by GA-BP-ANN, BP-ANN and calibration curve

Element	MRE /%			R		
	GA-BP-ANN	BP-ANN	Calibration	GA-BP-ANN	BP-ANN	Calibration
Ba	4.15	7.91	17.0	0.983	0.963	0.922
Ni	6.06	10.5	31.4	0.990	0.980	0.551

理论上,训练集样品个数越多建立的定标模型分析能力越强。然而,近两年国外研究者的研究结果表明,采用较少的已知样品,在一定程度上也能够取得较好的预测结果^[12,16]。这里采用9个样品作为训练集样品,也取得了较为满意的预测结果。当然,若增加用于训练和预测的样品数目,往往能得到更加稳定可靠的定量分析模型。此外,本课题组曾经采用交叉验证法,以样品6[#]~14[#]作训练集,样品1[#]~5[#]为预测集进行了预测,所得预测结果也很好。

4 结 论

应用激光诱导击穿光谱分析技术结合遗传神经网络方法对土壤中Ba和Ni的含量进行了预测分析。采用BP神经网络的方法,通过遗传算法优化神经网络的初始权值和阈值,将优化的权值和阈值作为网络的最佳初始参数进行细化训练,建立了GA-BP-ANN定量分析模型。预测结果的平均相对误差和相关系数与传统的LIBS定量检测技术相比得到了明显的改善。该定量分析技术对土壤污染的检测具有很好的应用价值,也为LIBS技术高精度测量提供了一种可行的途径。

参 考 文 献

- 1 K. Song, Y. I. Lee, J. Sneddon *et al.*. Applications of laser-induced breakdown spectrometry[J]. *Appl. Spectrosc. Rev.*, 1997, **32**(3): 182~183
- 2 F. C. DeLucia, A. C. Samuels, R. S. Harmon *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): A promising versatile chemical sensor technology for hazardous material detection[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2005, **5**(4): 681~689
- 3 Yao Shunchun, Lu Jidong, Pan Shenghua *et al.*. Analysis of unburned carbon in coal fly ash by using laser-induced breakdown spectroscopy in deep UV[J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(4): 1114~1117
- 4 姚顺春, 陆继东, 潘圣华等. 粉煤灰未燃碳的深紫外激光诱导击穿光谱分析[J]. *中国激光*, 2010, **37**(4): 1114~1117
- 5 Weidong Zhou, Kexue Li, Qinmei Shen *et al.*. Optical emission enhancement using laser ablation combined with fast pulse discharge[J]. *Opt. Express*, 2010, **18**(3): 2573~2578
- 6 Xu Hongguang, Guan Shicheng, Fu Yuanxia *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of the trace metal element Pb in soil[J]. *Chinese J. Lasers*, 2007, **34**(4): 577~581
- 7 许洪光, 管士成, 傅院霞等. 土壤中微量重金属元素Pb的激光诱导击穿谱[J]. *中国激光*, 2007, **34**(4): 577~581
- 8 M. A. Gondal, Z. S. Seddigi, M. M. Nasr *et al.*. Spectroscopic detection of health hazardous contaminants in lipstick using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, **175**(1): 726~732
- 9 Li Jie, Lu Jidong, Lin Zhaoxiang *et al.*. Experimental analysis of spectra of metallic elements in solid samples by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J. Lasers*, 2009, **36**(11): 2882~2887
- 10 李捷, 陆继东, 林兆祥等. 激光诱导击穿固体样品中金属元素光谱的实验研究[J]. *中国激光*, 2009, **36**(11): 2882~2887

- 8 Wang Jiasheng, Qiao Dongpo, Lu Yunzhang *et al.*. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy in rocks by using intensity normalization method [J]. *Chinese J. Lasers*, 2010, **37**(1): 225~230
汪家升, 乔东坡, 陆运章 等. 强度归一化法定量分析岩石激光诱导击穿光谱[J]. *中国激光*, 2010, **37**(1): 225~230
- 9 Edilene C. Ferreira, Debora M. B. P. Milori, Edinaldo J. Ferreira *et al.*. Artificial neural networks for Cu quantitative determination in soil using a portable laser induced breakdown spectroscopy system [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, **63**(10): 1216~1220
- 10 Prasanthi Inakollu, Thomas Philip, Awadhesh K. Rai *et al.*. A comparative study of laser induced breakdown spectroscopy analysis for element concentrations in aluminum alloy using artificial neural networks and calibration methods [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2009, **64**(1): 99~104
- 11 Sun Lanxiang, Yu Haibin, Cong Zhibo *et al.*. Quantitative analysis of Mn and Si of steels by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neural networks [J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, **30**(9): 2757~2765
孙兰香, 于海斌, 丛智博 等. 激光诱导击穿光谱技术结合神经网络定量分析钢中的 Mn 和 Si [J]. *光学学报*, 2010, **30**(9): 2757~2765
- 12 Vincent Motto-Ros, Alexander S. Koujelev, Gordon R. Osinski *et al.*. Quantitative multi-elemental laser-induced breakdown spectroscopy using artificial neural networks [J]. *Journal of the European Optical Society-Rapid Publications*, 2008, **3**: 08011-1~08011-5
- 13 Ajith Abraham. Meta learning evolutionary artificial neural networks [J]. *Neurocomputing*, 2004, **56**: 1~38
- 14 Riccardo Leardi. Genetic algorithms in chemistry [J]. *Journal of Chromatography A*, 2007, **1158**(1-2): 226~233
- 15 Huang Jisong, Chen Qiaoling, Zhou Weidong. Laser induced breakdown spectroscopy for the determination of Cr and Sr in soil [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2009, **29**(11): 3126~3129
黄基松, 陈巧玲, 周卫东. 激光诱导击穿光谱技术分析土壤中的 Cr 和 Sr [J]. *光谱学与光谱分析*, 2009, **29**(11): 3126~3129
- 16 Seong Y. Oh, Fang Yu Yueh, Jagdish P. Singh. Quantitative analysis of tin alloy combined with artificial neural network prediction [J]. *Appl. Opt.*, 2010, **49**(13): C36~C41