

基于人工神经网络的激光诱导击穿光谱在土壤 重金属 Cr 检测中的应用

刘立拓 刘建国 赵南京 陈 东 石 焕 王春龙 张玉钧 刘文清

(中国科学院安徽光学精密机械研究所, 安徽 合肥 230031)

摘要 利用 Nd:YAG 激光器、OceanHR2000+ICCD 光谱仪建立激光诱导击穿光谱(LIBS)实验系统,设置合理的实验参数得到土壤样品 LIBS 数据,利用基于误差反向传播的人工神经网络(BP-ANN)算法,对含 Cr 浓度不同的样品进行了分析,选择 CrI:425.435 nm 为分析谱线,选择 FeI:425.079 nm 为参考线,在以相对峰强为输入模式下,对网络进行训练,建立定量分析模型,利用该模型进行预测,预测的相对标准偏差和相对误差均优于传统的定标曲线法得到的结果。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;人工神经网络;定量分析;重金属;土壤

中图分类号 O433.5 **文献标识码** A **doi**: 10.3788/CJL201138.s115002

Application of Laser Induced Breakdown Spectroscopy in Measurement of Heavy Metal Cr in Soil using Artificial Neural Network

Liu Lituo Liu Jianguo Zhao Nanjing Chen Dong Shi Huan Wang Chunlong
Zhang Yujun Liu Wenqing

(Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China)

Abstract Nd:YAG laser, OceanHR2000+containing ICCD spectrometer are used for the laser induced-breakdown spectroscopy (LIBS) system. LIBS spectral data is acquired after the reasonable experimental parameters are setting. Using back-propagation artificial neural network (BP-ANN) algorithm, the heavy metal samples of Cr in soil which contain different concentrations of Cr are analysed. The peak at 425.435 nm of Cr is chosen to be the inputs whose intensity is normalized by the inner reference element of Fe at 425.079 nm. The net is trained and the qualitative analysis model is constructed. Using this model sets of data are used for validation. The results of relative standard deviation (RSD) and mean square error (MSE) are both better than the traditional method of calibration curve.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; artificial neural network; quantitative analysis; heavy metal; soil

OCIS codes 140.3440; 300.6365; 070.4790

1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是当前探测物质成分信息的一项新技术,它利用激光激发物质产生等离子体,再利用适当的探测系统得到等离子体中含有物质成分信息的光谱信号,采取一定的数据

处理方法提取物质成分信息。与传统的物质成分分析方法相比,LIBS 技术具有实时、快速、原位检测等特点。随着激光技术的飞速发展,LIBS 技术正逐渐走向成熟,正发展成为一种极具应用前景的物质成分检测技术^[1~4]。

收稿日期: 2011-07-15; **收到修改稿日期**: 2011-08-19

基金项目: 国家自然科学基金(60908018)、中国科学院知识创新工程重大项目(KZCX-lyw-06-01)和国家重大科技专项(2009ZX07527-007,2009ZX07420-008)资助课题。

作者简介: 刘立拓(1982—),男,博士研究生,主要从事土壤重金属污染检测方面的研究。E-mail: ltuoliu@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘建国(1968—),男,博士,研究员,主要从事环境污染光学监测新技术、目标散射特性和遥感监测技术等方面的研究。E-mail: jgliu@aiofm.ac.cn

目前 LIBS 定量分析方法主要为定标曲线法, 这种方法通过 LIBS 测量, 确定光谱强度与元素浓度之间的线性关系。但对于组分复杂的土壤样品, 采集到的 LIBS 不仅存在噪声干扰及大量谱线相互重叠, 而且存在基体效应, 这些因素导致光谱强度和元素浓度之间并不是简单的线性关系, 在用定标曲线法进行定量分析时就只能对基体和实验条件相近的样品进行定量计算。而对于基体差别较大的样品, 浓度计算误差较大。这就要求在测量前对样品的基体有相当的了解。神经网络(ANN)在处理非线性系统问题时具有独特的优势, 并且已成功应用到光谱分析领域。Vivechana Dixit 等^[5] 将 ANN 应用到傅里叶变换红外光谱分析中, 成功地对红酒的掺杂物进行分级。Prasanthi Inakollu 等^[6] 利用 ANN 对铝合金材料的 LIBS 进行了分析, 并与定标曲线法对比, 得到 ANN 法优于定标曲线法的结论。Mariam Boueri 等^[7] 利用 ANN 通过 LIBS 技术对聚合物材料进行分类, 在单次采集的模式下分类成功率为 81%~100%。孙兰香等^[8] 利用 ANN 法对钢中的 Mn 和 Si 进行了 LIBS 分析, 讨论了在网络不同输入方式下的分析性能, 结果表明 ANN 法能有效地校正基体效应的影响, 但输入方式会对网络准确性产生影响。本文利用基于误差反向传播的 ANN(BP-ANN)法对土壤中 Cr 元素进行 LIBS 定量分析, 以 Fe:425.079 nm 为强度参考, 将 425.435 峰位的相对强度作为网络输入, 对 ANN 进行了训练, 并与传统的定标曲线法进行了比较。

2 实验系统

2.1 实验装置

实验系统如图 1 所示, Nd:YAG 激光器波长为 1064 nm, 脉宽为 6 ns, 脉冲重复频率为 1~20 Hz, 脉冲能量 50 mJ; 光谱仪(Oceanoptics HR2000+) 测量波长范围为 300~500 nm, 分辨率 0.1 nm, 两个聚焦镜均为石英透镜, 焦距为 10 cm, 直径分别为 30 mm 和 20 mm。样品台由步进电机控制其转动, 首先光谱仪向激光器发送晶体管-晶体管逻辑电平(TTL)信号使其出光, 激光经过全反镜垂直入射到聚焦镜, 再经聚焦镜聚焦作用到样品上, 产生的激光等离子体通过另外一个聚焦镜收集耦合到光谱仪光纤输入端, 最后通过光谱仪将离散的等离子体光谱信号输入到上位机进行处理。图 2 为实验测量的 423~438 nm 波段 LIBS 数据。

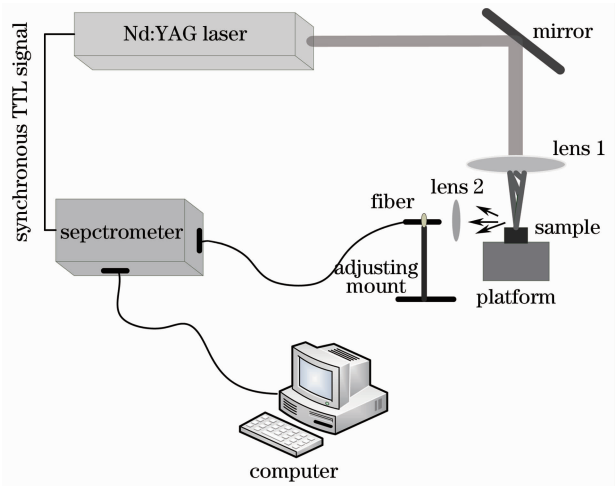


图 1 实验系统

Fig. 1 Experiment device

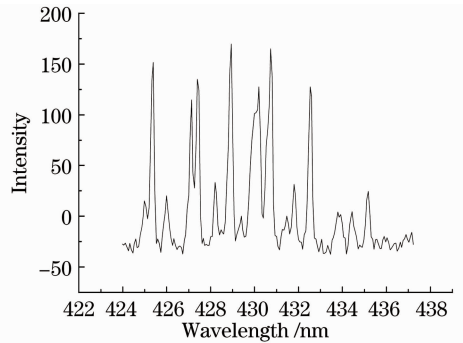


图 2 LIBS 图

Fig. 2 LIBS

2.2 样 品

土壤基质选自合肥董铺岛周边土样, 用一定浓度不同比例的 $\text{CrCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 溶液与土壤基质均匀混合蒸干, 再研磨均匀, 压制成饼状, 配制成不同浓度的土壤样品。浓度如表 1 所示, 共 16 组含不同 Cr 浓度的土壤样品。10 种用于训练, 6 种用于预测。

表 1 Cr 样品集(质量分数)

Table 1 Sample data sets of Cr (mass fraction)

Order of samples	Data for training / 10^{-6}	Data for validation / 10^{-6}
1	32	96
2	64	192
3	128	256
4	320	416
5	512.1	576.1
6	640.1	960.2
7	768.1	
8	896.1	
9	1088.2	
10	1920.4	

3 BP-ANN

3.1 基本原理

ANN 通过模拟生物神经元以及神经元之间加权互连来处理信息,尤其是在对非线性信息进行处理时具有独特的优势,因其具有学习、记忆、并行处理能力,ANN 在模式识别、智能计算、计算机视觉等领域已有广泛的应用。图 3 是一个三层网络,包含输入层、隐层、输出层。每层的每一个神经元的输入是上一层所有神经元输出的加权之和,可表示为

$$x_{\text{net}} = \sum_1^n \omega_i x_i, \quad (1)$$

而该层的输出为

$$y = f(x_{\text{net}}), \quad (2)$$

输出函数 f 为一非线性函数,这样当大量神经元练成一个网络并动态运行时,就构成了一个非线性动力学系统。

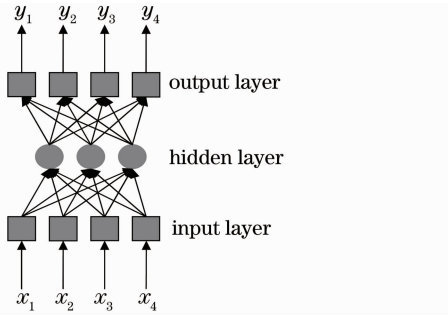


图 3 ANN 结构

Fig. 3 Structure of ANN

设置好的 ANN 必须通过学习才能应用。学习的过程也就是训练的过程,是一个不断调整神经元之间的连接权以获得期望输出的过程。误差反向传播(BP)是指网络输出值与实际值之间误差逆着 ANN 信息传播方向传输的过程。将误差反向传回,以调整网络之间的连接权,直到误差减少到期望值为止。

3.2 BP 网络实验设计

设计了一个三层 BP 网络,其中隐含层神经元数为 10,输出为 Cr 的浓度。输入为 Cr 元素的相对强度。训练次数为 50 次,目标误差设为 0.01。选择 Cr:425.435 nm 为分析线,并与 Fe:425.079 nm 的强度之比作为网络的输入,这样可以减小由于激光器能量的波动带来的光谱强度波动的影响。实验中对每种浓度的土壤样品进行 20 次累加平均作为一个光谱,每个样品测 10 个光谱,整个测量过程中,样品放在旋转平台上以减小浓度分布不均带来的影响。

4 实验结果与分析

图 4 为定标曲线法的结果,由 Fe:425.079 nm 作为内标元素,绘出了定标直线。图 5 为 ANN 法结果。ANN 法与定标曲线法对比结果如表 2 所示。表中 r 是由 10 点组成的训练样本(或定标样本)进行预测(或定标)得到的相关系数,可以看出,ANN 对训练样本的预测几乎达到了 100% 的相关性。明显高于定标曲线法;同时也对 ANN 验证样本集进行了相关性分析,其相关性达到 0.9936;从图 4 和图 5 可以直观地看出,图 4 验证样本集所有点与拟合线在竖直方向上的距离之和大于图 5 中验证样本集所有点与 ANN 预测对应点竖直距离之和,因此 ANN 预测结果更加接近于验证样本。相对标准差(RSD)和均方根误差(MSE)分别代表测量的稳定性和准确性,表中数据说明 ANN 方法具有更好的稳定性和准确性。

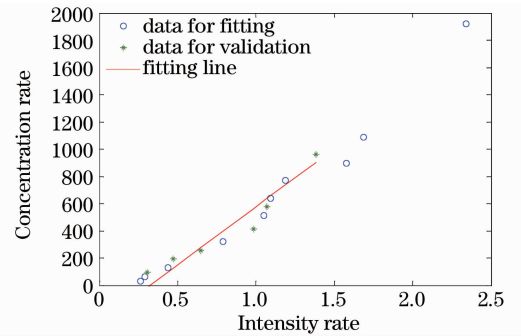


图 4 Cr 定标曲线结果

Fig. 4 Calibration result of Cr

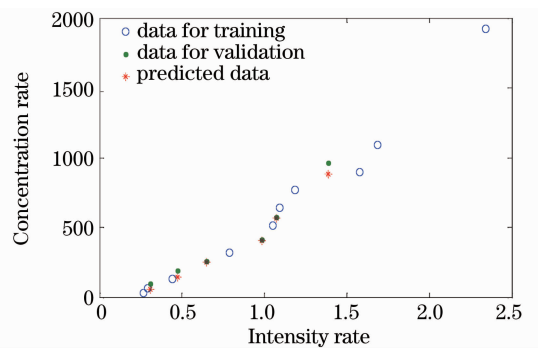


图 5 Cr 的 ANN 预测结果

Fig. 5 ANN result of Cr

表 2 ANN 和定标曲线法比较

Table 2 Comparison between ANN and calibration curve

Method	r^2	RSD	MSE / 10^{-6}
Calibration	0.9634	0.1289	86.35
ANN	0.9999	0.1115	39.06

5 结 论

在利用 LIBS 技术对土壤中重金属 Cr 进行定量检测中,应用 BP-ANN 法,先对 10 种训练集进行训练,再对 6 种预测集进行预测,并将预测结果与定标曲线法进行比较,BP-ANN 法的 RSD 和 MSE 分别达到 0.1115×10^{-6} 和 39.06×10^{-6} ,表明 BP-ANN 法在 LIBS 重金属 Cr 检测中表现出更好的稳定性和准确性。

参 考 文 献

- 1 Christopher B. Stipe, Brian D. Hensley, Jeffrey L. Boersema *et al.*. Laser-induced breakdown spectroscopy of steel: A comparison of univariate and multivariate calibration method[J]. *Applied Spectroscopy*, 2010, **64**(2): 154~160
 - 2 E. Tognoni, G. Cristoforetti, S. Legnaioli *et al.*. A numerical study of expected accuracy and precision in calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy in the assumption of ideal analytical plasma [J]. *Spectrochim. Acta B*, 2007, **62**(12): 1287~1302
 - 3 Kemal E. Eseller, Markandey M. Tripathi, Fang-Yu Yueh *et al.*. Elemental analysis of slurry samples with laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Appl. Opt.*, 2010, **49**(13): C21
 - 4 Rosalie A. Multari, Davida. Cremers, Joannem. Dupre *et al.*. The use of laser-induced breakdown spectroscopy for distinguishing between bacterial pathogen species and strains[J]. *Applied Spectroscopy*, 2010, **64**(7): 750~758
 - 5 Vivechana Dixit, Jagdish C. Tewari, Byoung-kwan. CHO *et al.*. Identification and quantification of industrial grade glycerol adulteration in red wine with fourier transform infrared spectroscopy using chemometrics and artificial neural networks [J]. *Applied Spectroscopy*, 2005, **59**(12): 1553~1590
 - 6 Prasanthi Inakollu, Thomas Philip, AwadheshK. Rai *et al.*. A comparative study of laser induced breakdown spectroscopy analysis for element concentrations in aluminum ally using artificial neural networks and calibration methods [J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2009, **64**: 99~104
 - 7 Myriam Boueri, Vincent Motto-Ros, Wenqi Lei *et al.*. Identification of polymer materials using laser-induced breakdown spectroscopy combined with artificial neural networks [J]. *Applied Spectroscopy*, 2011, **65**(3): 307~314
 - 8 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): 2758~2765
- 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): 2758~2765

栏目编辑: 李文喆