

基于激光诱导击穿光谱结合偏最小二乘判别分析的软玉产地识别研究

王亚军 袁心强 石斌* 张倩 陈涛

中国地质大学(武汉)珠宝学院, 湖北 武汉 430074

摘要 采用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术结合偏最小二乘判别分析(PLS-DA)对新疆、青海和俄罗斯的白色软玉进行产地研究。选取产自新疆(和田、于田、且末)、青海(格尔木)、俄罗斯(贝加尔湖)的 146 个白色软玉样品作为样品集,从样品集中随机抽取 111 个样品作为校正集,用于建立 PLS-DA 识别模型,剩余 35 个样品作为验证集,用于检验 PLS-DA 识别模型的预测效果。采用 LIBS 对三个产地的软玉样品进行成分分析,选择 Na、K、Al、Li、Be、Mn、Sr、Zr、Ba、Y、Ce 作为目标元素,并选取 589.995,766.490,396.152,670.793,313.042,257.610,407.771,389.138,455.403,437.493,401.239 nm 处的谱线作为目标元素的分析谱线,选取 Si 元素作为内标元素,以其在 288.158 nm 处的谱线作为内标元素分析谱线,分别计算各目标元素与内标元素的谱线强度的比值 R_x ,由 R_x 组成自变量矩阵,用于模型的建立与预测。实验结果表明,采用 LIBS 结合 PLS-DA 建立的产地识别模型,其校正自变量和验证自变量与实际分类变量的相关系数都大于 0.9,PLS-DA 识别模型的交叉验证均方根误差和预测均方根误差均小于 0.29,PLS-DA 产地识别模型对验证集中新疆(和田、于田、且末)、青海(格尔木)、俄罗斯(贝加尔湖)产地的 35 个白色软玉样品的识别正确率为 92%。研究表明,采用 LIBS 结合 PLS-DA 能够快速有效识别三大产地的白色软玉。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;产地识别;偏最小二乘判别分析;白色软玉;光谱分析

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.1211001

Origins of Nephrite by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Using Partial Least Squares Discriminant Analysis

Wang Yajun Yuan Xinqiang Shi Bin Zhang Qian Chen Tao

Gemological Institute of China University of Geosciences, Wuhan, Hubei 430074, China

Abstract Identifying the origins of nephrite from three different places has been studied, using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) approach. 146 nephrite specimens from Xinjiang (Hotan, Yutian, Qiemo), Qinghai (Golmud) and Russia (Baikal) were selected as research subjects. 111 of the specimens were chosen as calibration samples to build the PLS-DA model, and the rest 35 specimens were used as prediction samples to test the PLS-DA model. In this study, LIBS was used to test and analyze the element composition of nephrite specimens. Na, K, Al, Li, Be, Mn, Sr, Zr, Ba, Y and Ce were chosen as analysis object elements, and their spectral lines at 589.995, 766.490, 396.152, 670.793, 313.042, 257.610, 407.771, 389.138, 455.403, 437.493, 401.239 nm were selected as analysis spectral lines. The LIBS spectrum of Si at 288.158 nm was chosen as internal spectral line. Ratio between the intensity of analysis spectral lines R_x and the intensity of analysis internal spectral line was calculated. The matrix of independent variables composed by R_x was applied to calibrate and test the PLS-DA mode. This study shows that for discrimination mode built by PLS-DA approach coupled with LIBS, the correlations between category variables of calibration or

收稿日期: 2016-08-24; 收到修改稿日期: 2016-09-18

基金项目: 国家自然科学基金(41172050)、中国地质大学(武汉)珠宝检测技术创新中心开放基金(CIGTXM-S201411)、中国博士后科学基金(2015M580679)

作者简介: 王亚军(1987—),男,博士研究生,主要从事宝石测试技术研究。E-mail: yajun.wang007@gmail.com

导师简介: 袁心强(1954—),男,硕士,教授,博士生导师,主要从事宝石学研究。E-mail: 13607148417@126.com

* 通信联系人。E-mail: 547652782@qq.com

prediction and the measured category variables are all remarkable with a correlation coefficient over 0.9, and low root mean squared error of cross calibration and root mean square error of prediction (less than 0.29). The discrimination accuracy for the nephrite from three different origins is 92% by PLS-DA model based on the validation set of samples. The results indicate that using LIBS coupled with PLS-DA approach can achieve a well recognition of the origins of nephrite specimens.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; origin recognition; partial least squares discriminant analysis; white nephrite; spectral analysis

OCIS codes 300.6365; 020.1335; 140.3440

1 引 言

软玉文化贯穿于中华文化史,白色软玉在中国文化发展中占据重要的地位。白色软玉的主要产地有中国的新疆、青海和俄罗斯。产地不同的白色软玉品质有差异,产量相差较大,从而影响价格,因此白色软玉的产地研究是宝石学研究的一个热点。另外,古玉的产地溯源也是考古工作者研究的热点问题之一。常规的软玉产地鉴别方法依据玉石的颜色、光泽、透明度、内部纹理以及杂质矿物的特点,该方法过于偏重个人经验和主观因素,对判断结果影响较大,因此如何科学地识别软玉产地是宝玉石鉴定和考古研究急需解决的问题。宝石学研究表明不同产地的宝玉石由于其成矿环境的不同导致化学组成成分存在细微的差异,可通过测试分析宝玉石的微量成分的种类与含量对宝玉石的产地进行识别^[1]。

激光诱导击穿光谱(LIBS)是高能量密度的激光作用于物质产生的等离子体的原子或离子发射光谱,属于一种原子光谱分析技术。LIBS能够对实验样品进行实时、快速、多元素同时分析,具备元素测量范围广、灵敏度高、样品破坏性小等优点^[2]。由于其独特的优势,LIBS在岩矿测试中也得到了广泛的应用,不但可以同时测试岩石矿物中的多种金属元素^[3-4],还可以测试岩石矿物中的非金属元素,如C、H、O、N、S等^[5-8]。在宝石学研究领域,Krzemnicki等^[9]利用LIBS检测Be元素扩散处理的蓝宝石,Yin等^[10]使用LIBS对猛犸象牙中的有机成分C、H、N、P等元素进行了分析,而鲜有学者运用LIBS研究宝玉石产地的报道。LIBS对测试样品的消耗量非常小,并且测试快捷、适应各种尺寸的样品,从而成为宝石学研究的一种新技术。

本研究采用LIBS测试新疆(和田、于田、且末)、青海(格尔木)和俄罗斯(贝加尔湖)三个产地白色软玉,结合标准原子光谱数据库对谱线数据进行分析,选择Na、K、Al、Li、Be、Mn、Sr、Zr、Ba、Y、Ce作为目标元素,选取Si作为内标元素,以Si在288.158 nm处的特征谱线作为内标分析谱线。元素的质量浓度与光谱强度呈正相关,因此光谱强度指示检测样品中相应元素的质量浓度^[11]。计算各目标元素与内标元素的谱线强度的比值 R_x ,由 R_x 组成自变量矩阵,建立偏最小二乘判别分析(PLS-DA)的识别模型,并用该识别模型计算样品的响应变量,判别白色软玉样品的产地,通过与实际产地对比计算预测结果的正确率,检验模型的预测能力。

2 实验部分

2.1 仪器设备

本实验所采用的LIBS硬件设备装置如图1所示,主要由计算机、激光器、光谱仪和增强型感应电荷耦合器件(ICCD)四部分组成。激光由Nb:YAG脉冲激光器输出,输出波长为532 nm,脉冲频率为10 Hz,脉

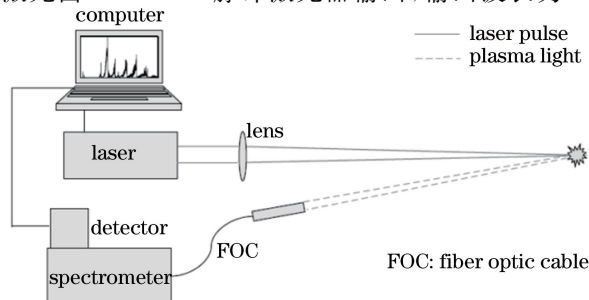


图1 LIBS实验装置意图

Fig. 1 Diagram of the LIBS experimental system

冲宽度为 5 ns。光谱仪为英国 Andor 公司生产的 ME5000 型,探测波长范围为 200~900 nm,光谱分辨率为 0.1 nm。采用 Andor 公司生产的 DH334T 型 ICCD,其像素数为 1024×1024。激光器、光谱仪与 ICCD 皆采用外触发模式。实验激光脉冲能量为 50 mJ,采集延时 1 μs,采集门宽 1 μs,样品放置于激光聚焦点以上 4 mm 处采集,采用旁轴采集,采集光谱范围为 200~850 nm。

2.2 实验样品

实验采用的 146 个白色软玉样品绝大部分在矿区采集,其中 44 个样品产自新疆的和田、于田和且末,63 个样品产自青海的格尔木地区,39 个样品产自俄罗斯的贝加尔湖地区。随机选取 111 个白色软玉样品作为校正集,其中新疆(和田、于田、且末)样品 34 个,青海(格尔木)样品 48 个,俄罗斯(贝加尔湖)样品 29 个,用于 PLS-DA 识别模型的建立。剩余的 35 个白色软玉样品作为验证集,其中新疆(和田、于田、且末)样品 10 个,青海(格尔木)样品 15 个,俄罗斯(贝加尔湖)样品 10 个,用于检验所建立的 PLS-DA 识别模型。样品集的分类如表 1 所示。

表 1 三大产地软玉样品
Table 1 The nephrite samples from three origins

Origins	Calibration samples		Prediction samples		Total
	No.	Quantity	No.	Quantity	
Xinjiang (Hotan, Yutian, Qiemo)	XJ-01 to XJ-34	34	A-01 to A-10	10	44
Qinghai (Golmud)	QH-01 to QH-48	48	B-01 to B-15	15	63
Russia (Baikal)	RS-01 to RS-29	29	C-01 to C-10	10	39

2.3 光谱数据的采集

在相同的测试条件和实验环境下利用 LIBS 设备对 146 个白色软玉样品进行测试,获得测试样品的 LIBS 特征光谱如图 2 所示,图谱显示了软玉所含主要元素 Ca、Mg、Si 的发射谱线。对 LIBS 光谱中的 Na、K、Al、Li、Be、Mn、Sr、Zr、Ba、Y、Ce 微量元素以及内标元素 Si 的发射峰进行挑选,然后与标准原子光谱数据库的数据进行比对确认。分别选取 Na、K、Al、Li、Be、Mn、Sr、Zr、Ba、Y、Ce 元素在 589.995,766.490,396.152,670.793,313.042,257.610,407.771,389.138,455.403,437.493,401.239 nm 处的谱线作为分析谱线。分析显示, Si 元素在 288.158 nm 处的特征谱线比较稳定,受其他元素谱线的影响小,而且在白色软玉样品中 SiO₂ 的质量百分数基本维持在 56% 左右,因此可以选取 Si 元素作为内标元素,以其在 288.158 nm 处的特征谱线作为内标元素分析谱线,计算各目标元素与内标元素 Si 的谱线强度的比值 R_x ,由 R_x 组成自变量矩阵,用于模型的建立与预测。

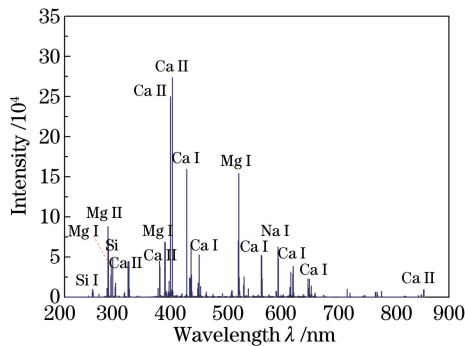


图 2 软玉的 LIBS 特征光谱

Fig. 2 Characteristic LIBS spectra of nephrite

2.4 判别分析方法

PLS-DA 是一种基于类别变量的回归分析方法,在多元统计调查分析及科学研究分析中得到了广泛的应用。该方法基于偏最小二乘(PLS)回归分析,将激光诱导击穿光谱数据 R_x 与产地分类变量进行回归分析,对 LIBS 光谱信息矩阵和产地类别变量矩阵同时进行正交分解,着重增加 LIBS 光谱信息对产地类别信息解释的作用,由此可以提取出与样品产地类别最为相关的 LIBS 光谱信息,即可最大化提取不同类别之间 LIBS 光谱信息的差异^[12-14],进而实现不同产地样品的识别与预测。

PLS-DA 的基本判别过程如下。

1) 采用 Na、K、Al、Li、Be、Mn、Sr、Zr、Ba、Y、Ce 元素与 Si 元素的光谱强度比值 R_x 建立校正集样本和验证集样本的自变量,验证集中 35 个样品组成的自变量矩阵如表 2 所示;

2) 设置三个产地的类别变量值——响应变量,形成一个响应变量矩阵。PLS-DA 模型采用第 i 个因数为 -1 ,其余因数为 1 编码,可将三个产地的样品分别编码为 $y_1(-1, 1, 1)$ 、 $y_2(1, -1, 1)$ 、 $y_3(1, 1, -1)$,类别变量设置如表 3;

3) 基于产地类别变量与校正集样品 LIBS 光谱数据的回归分析,建立产地分类变量与样品 LIBS 光谱数据间的 PLS-DA 识别模型,并对识别模型的拟合优劣进行评估分析;

4) 基于校正集建立的产地分类变量与 LIBS 光谱数据的 PLS-DA 识别模型,计算验证集样品的响应变量值,通过此值判别验证集样品的产地,检验分析识别模型的可靠性及预测能力。

表 2 不同产地软玉的验证集自变量

Table 2 Prediction category variables of nephrite from different origins

I_{Al}/I_{Si}	I_{Ba}/I_{Si}	I_{Be}/I_{Si}	I_{Ce}/I_{Si}	I_K/I_{Si}	I_{Li}/I_{Si}	I_{Mn}/I_{Si}	I_{Na}/I_{Si}	I_{Sr}/I_{Si}	I_Y/I_{Si}	I_{Zr}/I_{Si}
0.363	0.020	0.025	0.048	0.050	0.021	0.034	0.637	0.012	0.017	0.133
0.387	0.021	0.025	0.058	0.056	0.018	0.032	0.592	0.010	0.018	0.163
0.337	0.016	0.021	0.049	0.032	0.014	0.034	0.480	0.009	0.015	0.102
0.290	0.021	0.016	0.048	0.062	0.018	0.028	0.521	0.010	0.015	0.095
0.437	0.025	0.018	0.053	0.038	0.013	0.023	0.502	0.017	0.018	0.158
0.368	0.021	0.018	0.050	0.028	0.010	0.023	0.432	0.012	0.023	0.136
0.192	0.010	0.018	0.044	0.052	0.025	0.029	0.415	0.007	0.014	0.088
0.245	0.011	0.028	0.042	0.044	0.022	0.040	0.410	0.006	0.014	0.097
0.206	0.007	0.017	0.034	0.028	0.015	0.037	0.263	0.003	0.008	0.067
0.231	0.013	0.019	0.031	0.034	0.015	0.026	0.416	0.010	0.019	0.066
0.113	0.014	0.019	0.052	0.031	0.025	0.007	0.410	0.013	0.014	0.096
0.150	0.016	0.013	0.054	0.024	0.022	0.010	0.381	0.007	0.016	0.098
0.203	0.021	0.014	0.055	0.025	0.026	0.010	0.401	0.012	0.019	0.102
0.185	0.013	0.014	0.052	0.025	0.025	0.014	0.364	0.015	0.018	0.109
0.136	0.024	0.015	0.067	0.011	0.013	0.009	0.183	0.009	0.023	0.098
0.084	0.009	0.013	0.048	0.013	0.021	0.009	0.255	0.008	0.015	0.081
0.123	0.018	0.010	0.054	0.009	0.020	0.009	0.226	0.009	0.015	0.098
0.205	0.015	0.011	0.054	0.006	0.020	0.015	0.107	0.011	0.018	0.111
0.159	0.016	0.012	0.056	0.004	0.013	0.016	0.079	0.012	0.019	0.106
0.139	0.019	0.015	0.065	0.007	0.013	0.009	0.129	0.015	0.019	0.102
0.129	0.010	0.016	0.047	0.015	0.014	0.008	0.193	0.011	0.015	0.120
0.117	0.016	0.019	0.055	0.010	0.016	0.008	0.238	0.011	0.016	0.122
0.118	0.018	0.021	0.054	0.016	0.018	0.010	0.258	0.012	0.024	0.114
0.166	0.013	0.018	0.054	0.027	0.020	0.006	0.237	0.013	0.015	0.126
0.128	0.014	0.015	0.052	0.013	0.019	0.008	0.192	0.008	0.016	0.127
0.397	0.029	0.023	0.051	0.043	0.035	0.015	0.731	0.011	0.015	0.097
0.361	0.021	0.016	0.047	0.063	0.031	0.013	0.603	0.013	0.013	0.106
0.352	0.013	0.041	0.042	0.054	0.041	0.017	0.419	0.011	0.016	0.119
0.355	0.028	0.013	0.041	0.063	0.030	0.013	0.725	0.009	0.014	0.071
0.277	0.014	0.067	0.044	0.047	0.063	0.025	0.430	0.006	0.014	0.066
0.268	0.013	0.024	0.036	0.049	0.042	0.026	0.302	0.007	0.012	0.088
0.547	0.027	0.016	0.040	0.071	0.046	0.023	0.599	0.017	0.016	0.099
0.415	0.018	0.032	0.040	0.083	0.055	0.020	0.796	0.009	0.013	0.087
0.386	0.021	0.021	0.039	0.064	0.055	0.020	0.651	0.013	0.016	0.091
0.348	0.016	0.025	0.041	0.065	0.061	0.029	0.556	0.007	0.012	0.087

表 3 三个不同产地软玉的类别变量

Table 3 Category variables of nephrite from three different origins

Origins	Response variables
Xinjiang (Hotan, Yutian, Qiemo)	(-1, 1, 1)
Qinghai (Golmud)	(1, -1, 1)
Russia (Baikal)	(1, 1, -1)

采用的多元统计分析软件是由 CAMO 公司开发的 The Unscrambler X 10.3,以校正集样品的 LIBS 光谱信息 R_x 为自变量 X ,以产地为类别变量,建立光谱信息与类别变量间的 PLS-DA 识别模型,同时用全交叉验证(留一法)选择 PLS 最优因子数。最后,将验证集样品的激光诱导分解光谱信息 R_x 带入建立的 PLS-DA 识别模型,计算其响应变量值,根据响应变量值对验证集样品的产地进行识别,与实际产地比对计算预测正确率。判别方法有两种:一种是将校正集样本点投影到校正集样本的主平面中,观察校正集样本点的分布特征进行主观性判别;另一种是通过验证集样品的类别变量的预测值进行客观判别。

3 结果与讨论

3.1 PLS-DA 判别模型的建立与评估

在 PLS 回归分析过程中有多维因变量,Factor-1 和 Factor-2 是从因变量集 X 中提取的携带信息最多的两个综合变量。在实际 PLS 回归分析中,在尽可能多地提取自变量 X 变异信息的原则下,确保对因变量 Y 的解释能力也达到最大。分别以 Factor-1 和 Factor-2 作为 x 和 y 轴,形成的二维平面被称为主平面,在主平面坐标图上绘制出校正集中所有样本点的位置,以便观察校正集中样本点间的相似性,在主平面图上越靠近的样本点,化学成分特征越相似。图 3 是校正集中的 111 个样品在主平面上的投点,绿色三角形表示产自俄罗斯(贝加尔湖)的样品点,红色圆点表示产自青海(格尔木)的样品点,蓝色方形表示新疆(和田、于田、且末)的样品点,同一产地的样本点发生明显汇聚,而且与其他产地的样本点分隔开,不同产地样品点没有重叠,就说明 PLS-DA 分析可以较好地地区分三个产地的白色软玉。

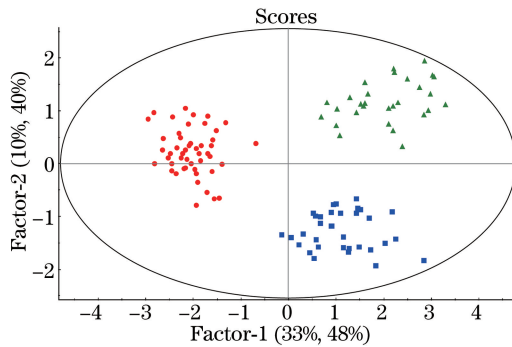


图 3 三大产地软玉的 PLS-DA 模型的主平面图

Fig. 3 Scores plot of calibration three classes of nephrite samples from different origins using PLS-DA model

建模中,自变量 X 有 11 个,通过主平面图,可以将 11 维的数据降至 2 维,而且降维过程可以使得样本点间的距离变小。所以,如果两个样本点在主平面图上的距离越近,说明它们在原来的 12 维空间上距离越近,化学成分特征越相似。图 3 是所建立的 PLS-DA 模型的主平面图,综合变量 Factor-1 可以对自变量 X 和因变量 Y 分别有 33%和 48%的解释能力。校正集样品总共 111 个,新疆(和田、于田、且末)产地 36 个,青海(格尔木)产地 49 个,俄罗斯(贝加尔湖)产地 29 个,三个产地的样本分别聚集在主平面图的不同部位,说明模型识别效果较好。

实际 PLS 回归分析过程中,回归方程并不需要选择全部的综合变量(Factor-1 至 Factor- n)进行回归建模,只需选取前 m 个综合变量就能够获得一个预测能力较好的识别模型。本文的验证方式为全交叉验证,通过分析模型的解释方差图,判断模型的最优因子数。

图 4 是 Y 的解释方差图,蓝色线代表校正方差,红色线代表验证方差。当提取 7 个主因子时,能够解释

的校正方差和验证方差都达到了最大,可以解释 92% 的校正方差和 91% 的验证方差。如果提取 n 个因子,这 n 个因子能够解释 80% 以上的校正方差和验证方差,就表明该模型对因变量 Y 具有较好的解释能力。综上所述,建模的 PLS 因子数为 7。

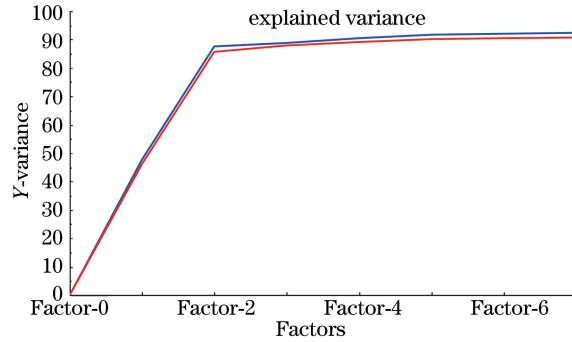


图 4 三大产地软玉的 PLS-DA 模型的解释方差图

Fig. 4 Explained variance plot of calibration and prediction category variables of three classes of nephrite samples from different origins by PLS-DA model

建模设置了三个响应变量,因此模型参考系数图也是三个,图 5(a)~(c)分别是模型的 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 参考系数图。PLS-DA 模型的优劣主要由 4 个指标确定:回归线斜率、校正自变量和验证自变量与实际分类变量的相关系数(R-Square)、识别模型的回归线偏移及检验和预测均方根差(RMSE)。PLS-DA 识别模型的回归线斜率(Slope)和校正和验证自变量与实际分类变量的相关系数越接近于 1,同时模型的检验和预测均方根差(RMSE)以及识别模型的回归线偏移(Offset)越接近于 0,模型的拟合效果越好。模型参考系数如图 5 所示,利用 LIBS 光谱信息结合 PLS-DA 建立的新疆(和田、于田、且末)、青海(格尔木)和俄罗斯(贝加尔湖)三个产地白色软玉识别模型的校正结果,识别模型的回归线斜率皆大于 0.91,校正自变量和验证自变量与实际分类变量的相关系数均大于 0.9,而识别模型的回归线偏移都小于 0.04,PLS-DA 识别模型交叉验证均方根误差(RMSECV)和预测均方根误差(RMSEP)都小于 0.29。说明本次 PLS-DA 建模的拟合效果较好,模型比较可靠,可以对检验集样品进行产地预测。

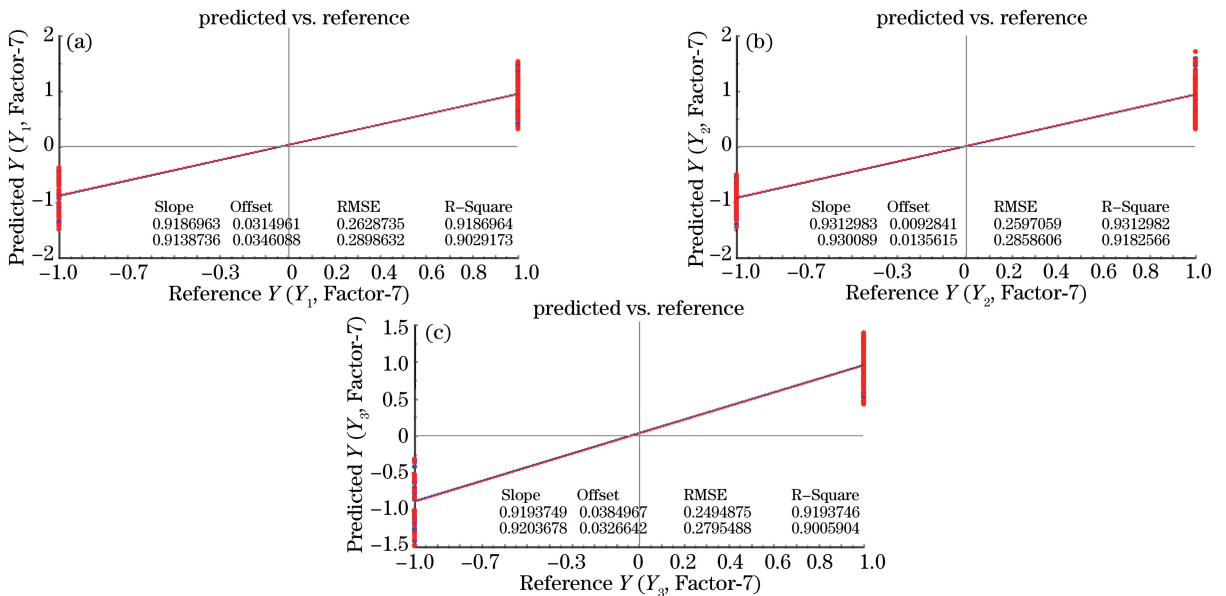


图 5 三大产地软玉的 PLS-DA 模型的参考系数图。(a) Y_1 ; (b) Y_2 ; (c) Y_3

Fig. 5 Regression plots of calibration and prediction category variables of three classes of nephrite samples from different origins by PLS-DA model. (a) Y_1 ; (b) Y_2 ; (c) Y_3

3.2 模型实际预测

将验证集样品的激光诱导击穿光谱信息 R_x 带入利用 PLS 回归分析方法建立的软玉产地识别模型,对验证集中的样品的响应变量进行计算,根据响应变量值对软玉样品的产地进行预测,图 6(a)~(c)分别是对验证集中软玉样品的响应变量 Y_1 、 Y_2 、 Y_3 的预测图,条棒中间红线的纵坐标表示实际预测值,条棒的长度表示预测偏差,指示预测的不确定度,如果误差条棒和横轴相交,说明此样品产地无法确认。验证集样品中有 A、B、C 三类样品各 10、15、10 个,分别产自新疆(和田、于田、且末)、青海(格尔木)、俄罗斯(贝加尔湖),经软玉产地识别模型预测,除了样品 A-10 和 C-06 无法确定产地,A 类样品的三个响应变量接近 $(-1, 1, 1)$,偏差小于 0.33,产地判别为新疆(和田、于田、且末);B 类样品的三个响应变量接近 $(1, -1, 1)$,偏差小于 0.42,产地判别为青海(格尔木);C 类样品的三个响应变量接近 $(1, 1, -1)$,偏差小于 0.45,产地判别为俄罗斯(贝加尔湖)。激光诱导击穿光谱结合 PLS 回归分析方法建立的软玉产地识别模型的识别正确率为 92%,说明所建 PLS-DA 识别模型比较可靠,具有较好的预测能力,可以对新疆(和田、于田、且末)、青海(格尔木)和俄罗斯(贝加尔湖)产地的白色软玉进行有效识别。

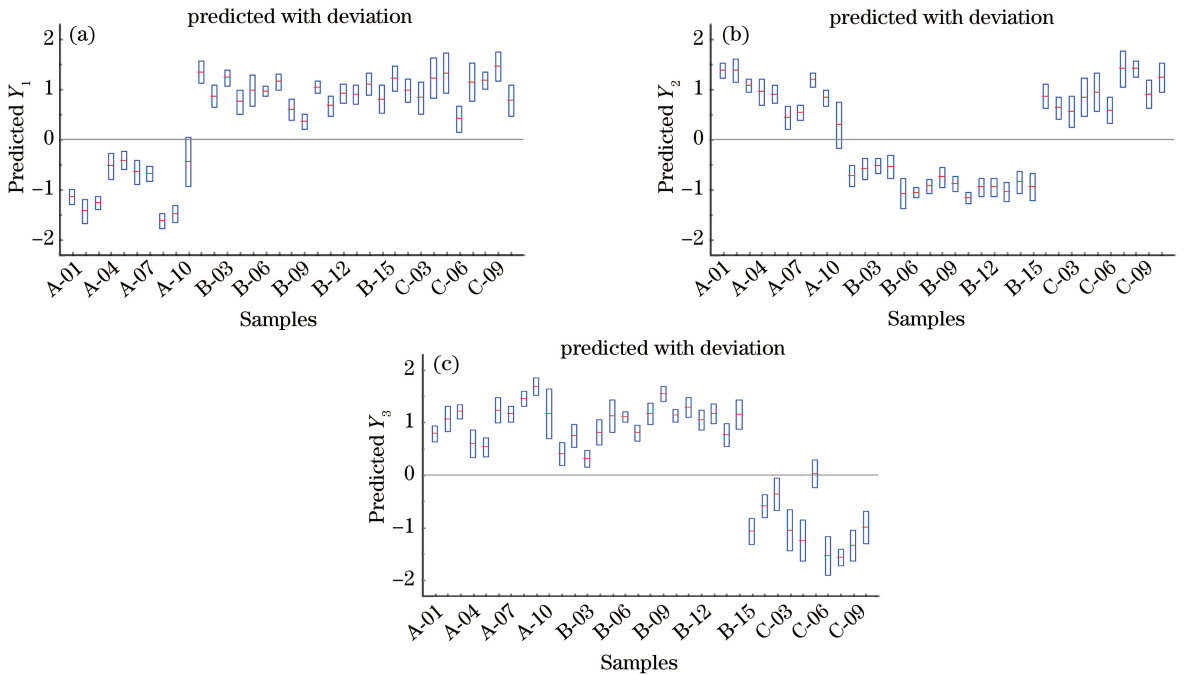


图 6 三大产地软玉的 PLS-DA 模型的响应变量预测图。(a) Y_1 ; (b) Y_2 ; (c) Y_3

Fig. 6 Prediction plots of calibration and prediction category variables of nephrite samples from different origins by PLS-DA model. (a) Y_1 ; (b) Y_2 ; (c) Y_3

4 结 论

采用 LIBS 作为测试分析手段,测量新疆(和田、于田、且末)、青海(格尔木)和俄罗斯(贝加尔湖)三个产地白色软玉的元素成分的光谱强度,计算微量元素 Na、K、Al、Li、Be、Mn、Sr、Zr、Ba、Y、Ce 与内标元素 Si 的光谱强度比值 R_x 结合 PLS-DA 多元回归方法建立光谱强度比值 R_x 与三大产地软玉的定性识别模型,三个产地的样本点分别聚集在主平面图的不同区域,所建立的 PLS-DA 识别模型的回归线斜率均大于 0.91,PLS-DA 识别模型校正及验证相关系数均大于 0.9,而识别模型的回归线偏移均小于 0.04,且识别模型的交叉验证均方根误差(RMSECV)和预测均方根误差(RMSEP)都小于 0.29,利用 PLS-DA 识别模型对验证集中产自新疆(和田、于田、且末)、青海(格尔木)、俄罗斯(贝加尔湖)三个产地的 35 个白色软玉的识别正确率为 92%。研究证明,采用激光诱导击穿光谱技术结合 PLS-DA 能够快速有效识别三大产地的白色软玉,该方法对宝玉石产地鉴别有借鉴意义。

参 考 文 献

- 1 Blodgett T, Shen A H. Application of discriminant analysis in gemology[J]. *Gems & Gemology*, 2011, 47(2): 145.
- 2 Chen Xinglong, Dong Fengzhong, Tao Guoqiang, *et al.* Fast lithology identification by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(12): 1215001.
陈兴龙, 董凤忠, 陶国强, 等. 激光诱导击穿光谱在地质录井岩性快速识别中的应用[J]. *中国激光*, 2013, 40(12): 1215001.
- 3 Kuhn K, Meima J A, Rammlmair D, *et al.* Chemical mapping of mine waste drill cores with laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) for mineral resource exploration[J]. *Journal of Geochemical Exploration*, 2016, 161: 72-84.
- 4 Barefield J E, Judge E J, Campbell K R. Analysis of geological materials containing uranium using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2016, 120(1): 1-8.
- 5 Washburn, K E, Rapid geochemical and mineralogical characterization of shale by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Organic Geochemistry*, 2015, 83(3): 114-117.
- 6 Yang G, Qiao S J, Chen P F, *et al.* Rock and soil classification using PLS-DA and SVM combined with a laser-induced breakdown spectroscopy Library[J]. *Plasma Science & Technology*, 2015, 17(8): 656-663.
- 7 Abedin M N, Bradley A T, Sharma S K, *et al.* Mineralogy and astrobiology detection using laser remote sensing instrument[J]. *Applied Optics*, 2015, 54(25): 7601-7603.
- 8 Gaddam C K, vander wal Randy L. Direct microplasma analysis of coals and sorbents for C, H, N, S and mineral element concentrations[J]. *International Journal of Coal Geology*, 2015, 143: 11-21.
- 9 Krzemnicki M S, Hanni H A, Walters R A. A new method for detecting be-diffusion treated sapphires--laser induced-breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. *Gems & Gemology*, 2004, 40(4): 314-322.
- 10 Yin Z W, Zhang P F, Chen Q L, *et al.* A comparison of modern and fossil ivories using multiple techniques[J]. *Gems & Gemology*, 2013, 49(1): 16-27.
- 11 Cui Zhifeng, Zhang Xianyi, Yao Guanxin, *et al.* Quantitative analysis of the trace element in Cu-Pb alloy by the LIBS[J]. *Acta Physica Sinica*, 2006, 55(9): 4506-4508.
崔执凤, 张先焱, 姚关心, 等. 铅黄铜合金中痕量元素定量分析的激光诱导击穿谱研究[J]. *物理学报*, 2006, 55(9): 4506-4508.
- 12 Pérez-Enciso M, Tenenhaus M. Prediction of clinical outcome with microarray data: A partial least squares discriminant analysis (PLS-DA) approach[J]. *Human Genetics*, 2003, 112(5-6): 581-592.
- 13 van Ruth S M, Villegas B, Akkermans W, *et al.* Prediction of the identity of fats and oils by their fatty acid, triacylglycerol and volatile compositions using PLS-DA[J]. *Food Chemistry*, 2010, 118(4): 948-955.
- 14 Bevilacqua M, Marini F. Local classification: Locally weighted-partial least squares-discriminant analysis (LW-PLS-DA) [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2014, 838: 20-30.