

基于激光诱导击穿光谱的矿石中铁含量的高准确度定量分析

邱苏玲¹, 李安¹, 王宪双¹, 孔德男¹, 马骁¹, 何雅格¹, 殷允嵩¹, 柳宇飞², 石丽洁¹, 刘瑞斌^{1*}

¹北京理工大学物理学院, 北京 100081;

²宝瑞激光科技(常州)有限公司, 江苏 常州 213000

摘要 基于激光诱导击穿光谱(LIBS)对铁矿石、锰矿石和铬矿石中的 Fe 元素进行定量分析。由于矿石成分复杂, 采取一系列的光谱预处理来降低由激光能量波动及样品不稳定烧蚀所造成的光谱波动。本文将分类和定量分析方法结合, 首先通过支持向量机对光谱进行分类以避免不同类矿石间的基体效应。然后通过相关性变量筛选偏最小二乘回归分析(R-PLS)改进算法进行分析, 发现三类矿石的预测集方均根误差分别降至 0.975%、0.418%、0.123%, 平均相对误差分别降至 1.46%、6.72%和 1.09%。实验结果表明, 矿石分类后再进行相关性变量筛选偏最小二乘回归分析的方法可以有效提升预测准确度, 为矿石成分在线检测的应用提供了可靠依据。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 矿石; 定量分析; 偏最小二乘回归; 主成分分析; 支持向量机

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

doi: 10.3788/CJL202148.1611002

1 引言

矿物产品是社会经济发展的基础资源之一, 目前已鉴定的矿物种类有 4000 余种。在矿产行业, 矿石质量基本依赖于矿石成分含量(质量分数, 下同)的多少, 其所含元素种类及含量的准确分析是采矿和选矿的重要基础步骤之一。传统的检测方法大多数依赖化学方法参与前期的预处理, 如酸溶溶矿法^[1]、重铬酸钾容量法^[2]、乙二胺四乙酸(EDTA)容量法^[3]和火焰原子吸收法^[4]等, 这些方法虽然准确度较高, 但不能多元素同时测定, 而且实验流程长, 对测试人员的技术要求高, 工作量大, 费时费力, 难以在短时间内分析大批量样品, 分析试剂的排放易对环境造成污染。原子吸收光谱法^[5]广泛应用在实验室中的矿石检测, 其在痕量或微量元素的检测结果中准确度极高, 检出限低, 但高含量元素的自吸收效应会导致朗伯-比尔定律失效, 使其不适合元素含量高的样品检测。电感耦合等离子体光谱(ICP-

AES)法^[6]虽然可以同时多种元素进行测定, 大大缩短了检测时间, 但仪器昂贵, 耗材(载气)用量多, 检验成本高。上述方法均需先将矿物溶解于强酸或强碱, 这对样品的破坏性大, 无法应用在工业现场中。对于矿石的快速实时检测, 激光诱导击穿光谱(LIBS)方法是一个很好的选择, LIBS 方法具有操作简单、快速实时、绿色安全、非接触测量和全元素同时检测等优点, 已广泛应用在各种材料(气、液、固)的定量分析。

近年来, 在 LIBS 实验装置的优化方面, 贾军伟等^[7]研究了光束整形对光谱稳定性的改善作用。黄伟华等^[8]研制了一套激光共焦诱导击穿光谱显微成像系统, 该系统能够实现样品的精准定焦以及三维形貌的测量。黄剑等^[9]搭建了一套以飞秒激光器作为光谱激发源、以纳秒激光器作为加热源的双脉冲激光诱导击穿光谱系统, 证明了双脉冲激光诱导击穿光谱技术可以大幅度增强谱线强度。对于地质材料的定量研究, LIBS 方法也

收稿日期: 2021-01-05; 修回日期: 2021-01-26; 录用日期: 2021-02-18

基金项目: 科技部重大研究计划(2017YFC0211900)

通信作者: *liusir@bit.edu.cn

展现出了很好的快速检测的优势。Vadillo 等^[10]采用 LIBS 方法研究了未经任何预处理的地质样品,检测到了钒钛矿、黄铁矿、石榴石和石英 4 种不同类型的矿物中的 Mg、Mn、Fe 和 Si 元素。McMillan 等^[11]采用 LIBS 方法快速且准确地鉴别了碳酸盐和硅酸盐矿物。李华等采用 LIBS 结合随机森林 (RF) 法对铁矿石进行分类,取得了较好的分类效果,但该方法容易造成过拟合^[12]。郝晓剑等使用了 K 最近邻 (KNN) 模型、深度神经网络 (DNN) 模型及支持向量机 (SVM) 模型对 10 种铁矿石样品进行分类,三种模型分类准确率分别为 82.96%、93.33% 和 94.07%^[13]。Álvarez 等^[14]采用 LIBS 方法对原始岩石中的 162 种含硫矿物进行检测,并通过偏最小二乘判别分析 (PLS-DA)、KNN 和 ANN (Artificial Neural Network) 等分类方法对矿物进行识别,分类的平均正确率分别为 90.6%、96.2% 和 100%。陆运章等^[15]采用 LIBS 方法并通过优化实验参数可以使谱线获得较好的信噪比,之后通过外标法对矿石中的 Si 和 Mg 元素进行定量分析,得到 Si 和 Mg 元素的测量值与标准值的相对误差分别为 7% 和 3%。Rifai 等^[16]采用单变量定标法对铜镍矿石样品中的铜、镍、铁和镁 4 种元素进行定量分析,发现镍和铁的拟合效果较好,决定系数分别为 0.9916 和 0.9938,但对其他元素拟合效果很差,之后采用 PLS 方法对铜镍矿石样品中的铜、镍、铁、钴、硫和镁 6 种元素进行定量分析,发现相比于单变量定标法,多变量 PLS 方法明显提高了预测精度。

目前,大多数研究多集中在对矿物成分和地理来源进行分类与鉴别,以及采用 LIBS 结合化学计量学方法来提升矿石分析精度。鉴于此,本文将分类和定量分析方法结合,使用支持向量机模型对光谱进行分类,然后采用相关性变量筛选偏最小二乘回归方法进行定量分析。在这个过程中,根据相关性变量筛选准则和主成分个数选取准则分别对输入变量和主成分的个数进行选择,结果发现对经过分类后的光谱数据进行相关性变量筛选偏最小二乘回归分析,使得铁矿石、锰矿石和铬矿石的预测集方均根误差从原来的 3.227% 分别降至 0.975%、0.418% 和 0.123%,平均相对误差从原来的 31.75% 分别降至 1.46%、6.72% 和 1.09%。该方法的提出不仅能够去除冗余数据,提高运算速度,而且极大地提升了定量分析的准确性。因此,所提方法在对矿石进行快速和在线元素分析中的应用提供了一种新的手段

和技术。

2 实验过程

2.1 实验装置

实验装置如图 1 所示。采用主动调 Q Nd:YAG 脉冲激光器 (Newwave, USA) 作为激发源,波长为 1064 nm,脉宽的范围为 3~5 ns,重复频率在 1~10 Hz 可调,激光器的输出能量为 24 mJ (最大输出能量为 130 mJ)。激光经过反射镜 M 反射至透镜,经过透镜 (焦距 $f=75$ mm) 后聚焦到放置在三维电动平台的样品表面上,激光焦点位于样品表面下方 2 mm 处,光信号收集系统由双透镜组成,这样可以增加系统的数值孔径以提高收集效率。采用 45° 侧向收集系统,便于收集角度的调节。光谱仪为 4 通道光纤光谱仪 (Avantes Avsdesktop USB2, Netherlands),包含分辨率为 2048 pixel \times 1 pixel 的线阵 CCD (Charge Coupled Device),探测波长的范围为 180~690 nm,光谱分辨率为 0.07 nm,积分时间为 1 ms。

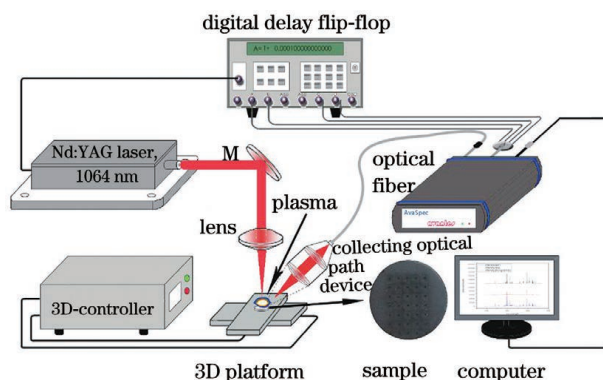


图 1 实验装置及光路

Fig. 1 Experimental apparatus and optical path

2.2 样品制备

实验过程中共采用 35 种矿石,其中铁矿石 14 种,锰矿石 12 种,铬矿石 9 种,样品型号和 Fe 含量如表 1 所示。使用压力为 15 MPa 的机械粉末压片机将样品压制成为厚为 2 mm 和直径为 13 mm 的小圆饼,如图 1 所示。为了平均样品中元素不均匀分布以及平均激光能量波动带来的影响,每个位置重复测量 5 次,每种样品采集 105 组光谱数据,经过拉依达准则剔除异常光谱后,每种样品均选取前 100 组光谱数据,对经过拉依达准则筛选后光谱被剔除较多的数据进行重新采集,因此 35 种样品共获得 3500 组光谱数据。

表 1 铁矿石、锰矿石和铬矿石的样品型号及 Fe 含量

Table 1 Sample type and Fe content of iron ore, manganese ore, and chromium ore

Number	Sample name	Fe / %	Category	Number	Sample name	Fe / %	Category	
1	ZBK323	62.63000	Iron ore	19	GBW07266	2.07000	Manganese ore	
2	YSBC28767-2008	63.07000		20	ZBK333	8.05000		
3	ZBK322	66.52000		21	GBW07265	1.40000		
4	YSBC28766-2008	62.65000		22	YSBC26704-2013	6.03000		
5	ZBK393	68.29000		23	GSB03-2590-2010	2.75000		
6	ZBK392	65.71000		24	QD 09-96	12.00000		
7	ZBK321	46.93000		25	YSBC26701-2013	10.50000		
8	YSBC28768-2008	66.18000		26	Mn-k2-16	9.66000		
9	ZBK391	64.42000		27	GBW07819	8.28090		Chromium ore
10	GBW07829	64.49000		28	ZBK441	12.90000		
11	YSBC28769-2008	67.84000		29	ZBK440	9.76000		
12	GBW(E)070087	64.82000		30	GBW07820	10.72880		
13	GBW(E)070085	63.93000		31	k3-4	11.19000		
14	YSB46701a	64.37000		32	k3-1	9.71000		
15	YSBC16701-2007	3.65000	33	GSBD33001-94	9.53000			
16	GBW07262	2.24000	34	GBW07818	7.39266			
17	ZBK334	8.10000	35	GSBD33001.1-94	9.71000			
18	ZBK332	6.71000						

3 结果与分析

3.1 光谱预处理

由于 LIBS 方法采集的光谱具有可重复性低和光谱波动性大的特点,某些测试点收集的光谱已经超出了系统误差与随机误差范围,该误差属于粗大误差(异常光谱),这会极大地降低预测精度,采用拉依达准则对异常光谱进行剔除。拉依达准则一般假设测量数据服从正态分布,计算数据的标准偏差并根据要求划定概率区间,最后对超出概率区间的粗

大误差进行剔除。采集到的 LIBS 光谱用 X_{ij} 来表示^[17],其中 X_{ij} 表示编号为 i 的样品第 j 个样本点的光谱数据。将 4 个通道光谱强度分别求和,各通道总光强中位数所对应的光谱作为该样本中心点 \bar{X}_i ,计算欧氏距离 D_j 、剩余误差 v_j 以及按贝塞尔公式求得的标准偏差 σ 。若某个 D_j 的剩余误差满足 $|v_j| = |D_j - \bar{X}_i| > 3\sigma$,则认为 v_j 是含有粗大误差值的坏值,应予剔除。

以磁铁矿 YSBC28766-2008 样品为例,图 2(a)为经过拉依达准则识别出的异常光谱与正常光谱

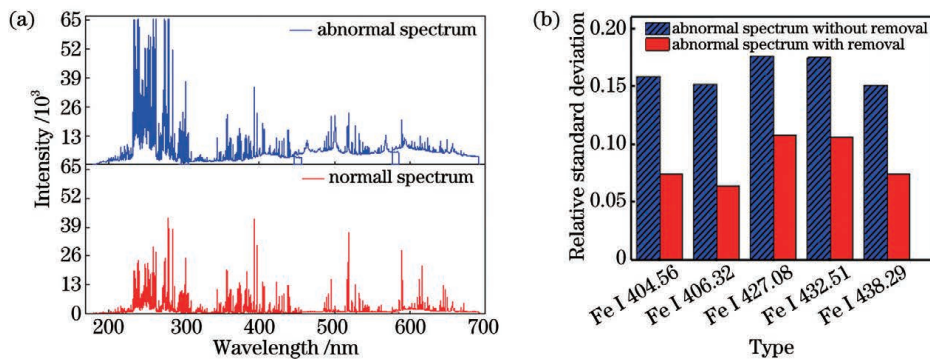


图 2 异常光谱的性能结果。(a)异常光谱与正常光谱的对比;(b)去除异常光谱前后谱线的波动性
Fig. 2 Performance results of anomalous spectrum. (a) Comparison of abnormal and normal spectra; (b) spectral line fluctuation before and after removal of abnormal spectrum

的对比结果。从图 2(a) 可以看到, 异常光谱中第一通道的部分谱线饱和, 第二~四通道的谱线强度较弱且背景强度高, 这可能是由金属元素对激光能量的波动较为敏感^[18]、样品焦距的变化和金属元素的不均衡分布^[19]造成的。挑选该样品中 Fe I 的 5 条谱线, 计算去除异常光谱数据前后这 5 条谱线的相对标准偏差, 如图 2(b) 所示。从图 2(b) 可以看到, 去除异常光谱后, 大部分谱线的波动性均有所下降。采用光谱背景积分强度归一化法^[20]、峰位漂移修正法和缺失峰补全法^[21]对去除异常光谱后的数据进行处理。

3.2 分 类

由于矿石成分的复杂性, LIBS 测定矿石中的元素成分受基体效应的影响较大。先对矿石进行分类, 能够更准确地测定元素含量。支持向量机在解决小样本、非线性及高维模式的识别过程中均表现出许多特有的优势, 非常适合矿石样品判别模型的建立。为此, 实验中采用支持向量机的方法来构建分类模型^[22]。

三类矿石的部分原始光谱如图 3 所示。根据标准原子数据库, 对其部分元素进行鉴定和标记。从图 3 可以看到, 矿石是含有多种元素的复杂物质, 其 LIBS 中包含数百条特征谱线, 但不同类矿石的谱线强度及峰位置存在明显差异, 光谱中特征谱线强度与元素含量有关。例如: 铁矿石中 Fe 的谱线强度比锰矿石和铬矿石高很多, 锰矿石中 Mn 的谱线强度比铁矿石和铬矿石高很多, 而 Cr 谱线在铬矿石中很强, 在铁矿石和锰矿石中几乎没有, 铬矿石中的 Mg 谱线远高于铁矿石和锰矿石。三大类矿石中均存在 Si、Ca 和 Al 等元素且谱线强度不同, 因此矿石本身组分差异的存在使分类成为可能。

将预处理后的全部光谱数据采用主成分分析

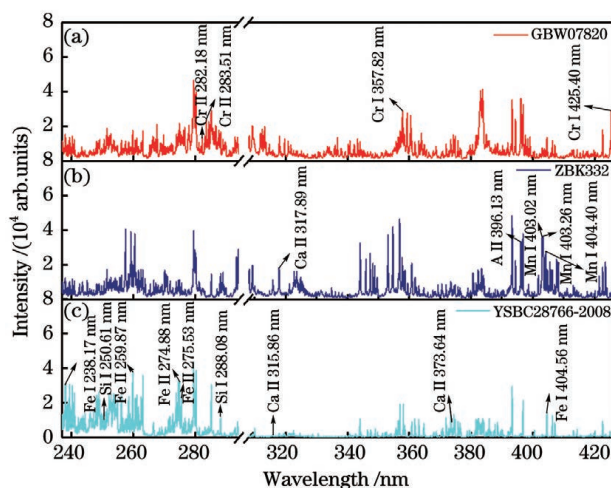


图 3 三类矿石的部分原始光谱图。(a) GBW07820; (b) ZBK332; (c) YSBC28766-2008

Fig. 3 Partial original spectrograms of three types of ores. (a) GBW07820; (b) ZBK332; (c) YSBC28766-2008

进行降维, 结果如图 4(a) 所示。从图 4(a) 可以看到, 前 10 个主成分的解解释率分别为 50.86%、23.48%、5.68%、3.26%、2.60%、1.96%、1.45%、1.35%、1.03% 和 0.75%, 前 10 个主成分的累计解释率达到 92.42%, 表明前 10 个主成分已经涵盖了矿石光谱数据的绝大部分信息。图 4(b) 为前三个主成分的三维得分图。从图 4(b) 可以看到, 三类矿石均呈现出明显的聚类效果, 三类矿石非常容易区分。在降维之后, 随机选择了训练集和预测集的比例关系为 25 : 10, 考虑到前三个主成分的解释率为 80.02%, 实际应用过程中可能矿石种类较多, 使三维得分图呈现的聚类效果不够明显。为了提高模型的鲁棒性, 多选择几个主成分以提高分类的准确度, 因此提取训练集的前 10 个主成分来构建特征空间, 在特征空间下采用小样本的 5-折交叉验证法对训练集进行训练, 结果如表 2 所示。从表 2 可以看到,

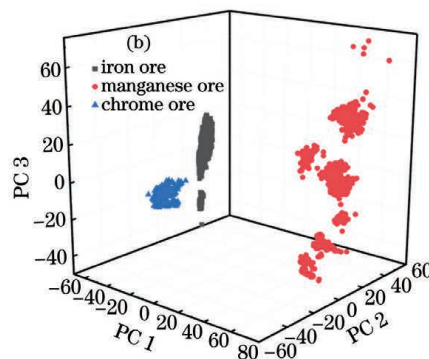
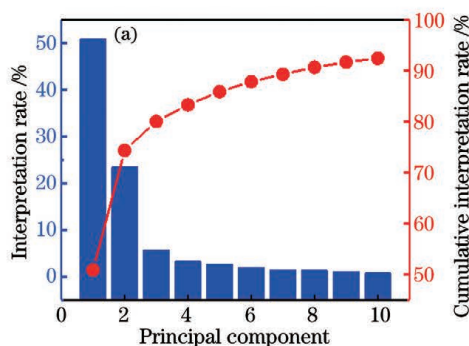


图 4 不同主成分的解释率和得分。(a) 每个主成分的解释率及主成分的累计解释率; (b) 前三个主成分的三维得分图
Fig. 4 Explanation rates and scores of different principal components. (a) Interpretation rate of each principal component and cumulative interpretation rate of each principal component; (b) 3D scores of first three principal components

表 2 支持向量机模型对三种不同种类矿石的分类结果

Table 2 Classification results of three different kinds of ore by support vector machine model

Category	Spectrum number	Training / %			Test / %		
		Iron ore	Manganese ore	Chrome ore	Iron ore	Manganese ore	Chrome ore
Iron ore	1400	100			100		
Manganese ore	1200		100			100	
Chrome ore	900			100			100

建模集和预测集的分类正确率均为 100%。综上所述可知,采用主成分分析结合支持向量机的分类方法可以实现矿石的快速且高准确度分类鉴别。

表 3 中第一列为直接对全部 35 种矿石进行全谱偏最小二乘回归分析,其中取 27 种样品建模,8 组样品预测;第二列为对矿石分类后再进行全谱偏最小二乘回归分析,其中 14 种铁矿石选择 11 种样品建模,3 种样品预测;12 种锰矿石选择 9 种样品建模,3 种样品预测;9 种铬矿石选择

7 种样品建模,2 种样品预测。图 5 为分类前后采用全谱偏最小二乘回归法得到的定标曲线,其中 RMSEP 为预测集的方均根误差, R^2 为决定系数。从图 5 可以看到,除了锰矿石以外,矿石分类前 Fe 含量的平均相对误(ARE)为 31.75%,分类后铁矿石和铬矿石中 Fe 含量的平均相对误差分别为 3.48% 和 2.93%。综合本小节所述,矿石分类后再进行定量分析显著提高了定量分析的精度。

表 3 分类及 R-PLS 前后定量分析结果对比

Table 3 Classification and comparison of quantitative analysis results before and after R-PLS

Parameter	PLS	Classification+PLS			Classification+R-PLS		
	All ore	Iron ore	Manganese ore	Chrome ore	Iron ore	Manganese ore	Chrome ore
R^2	0.988	0.990	0.998	0.980	0.975	0.955	0.952
RMSEP / %	3.227	3.338	3.995	0.377	0.975	0.418	0.123
ARE / %	31.75	3.48	94.28	2.93	1.46	6.72	1.09

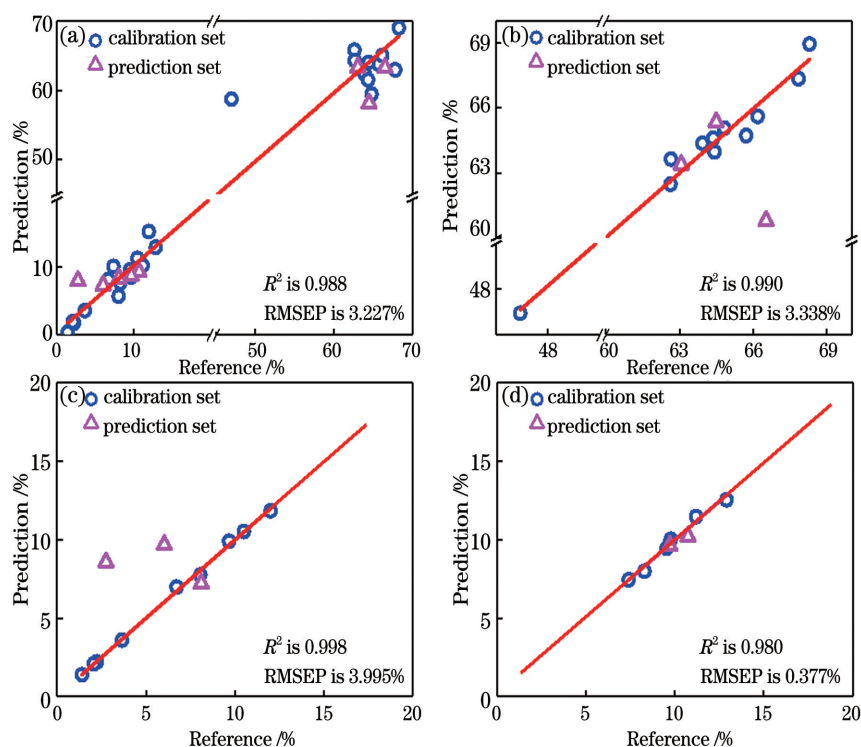


图 5 全谱 PLS 的定标曲线。(a)35 种矿石;(b)14 种铁矿石;(c)12 种锰矿石;(d)9 种铬矿石

Fig. 5 Calibration curves of full spectrum PLS. (a) 35 kinds of ore species; (b) 14 kinds of iron ore; (c) 12 kinds of manganese ores; (d) 9 kinds of chromium ores

3.3 相关性变量筛选偏最小二乘回归法

通常 PLS 法是将全部光谱强度作为自变量输入,将 Fe 含量作为回归目标变量。由于支持向量机可以实现对全部矿石的准确分类,因此对经过分类后的光谱数据进行相关性变量筛选偏最小二乘 (R-PLS) 回归分析。LIBS 定量分析的特点是建立待测物成分的变化与光谱相对强度波动之间的相关性,而不是与光谱绝对强度之间的相关性,若某一谱线强度与元素含量间的相关性越大,则该谱线对建模的贡献越大。通过相关性变量筛选能够有效排除非相关峰和噪声的干扰,去除冗余数据,从而有效避免过拟合,提高运算速度,降低预测误差。模型的回归效果、定标精度、预测精度和预测误差分别用 R^2 、校正集的方均根误差 (RMSEC)、RMSEP 和 ARE 来综合衡量。

3.3.1 相关性变量筛选准则

首先建立有效关联光谱强度和 Fe 元素含量的线性关系,计算两者之间相关系数 C 并取绝对值。分别选出相关系数 C 值大于 0.90, 0.85, ..., 0.05 和 0 的光谱数据,将提取出的光谱数据作为输入变量,依次进行偏最小二乘回归分析。RMSEP 与相关系数 C 的关系如图 6 所示,其中坐标轴 A 处表示选择相关系数大于 0.2 的光谱数据进行 PLS 分析,坐标轴 B 处表示选择相关系数大于 0.7 的光谱数据进行 PLS 分析。从图 6 可以看到,当选择的相关系数较小 ($C \in [0, 0.5]$) 时, RMSEP 的变化规律不明显,但整体上 RMSEP 值偏大;当 C 值大于 0.5 时, RMSEP 值的变化呈现出先减小后增大的趋势,这是因为当 C 值太小时,与 Fe 元素含量相关性弱的峰选得多,使得分析精度较低;当 C 值太大时,由于选择的变量太少,容易造成欠拟合且模型的容差能力弱,同样影响了分析精度。相关性变量筛选偏

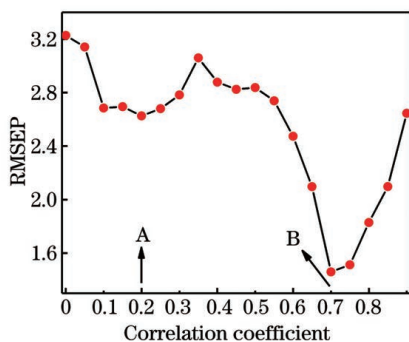


图 6 RMSEP 与相关系数 C 的关系

Fig. 6 Relationship between RMSEP and correlation coefficient C

最小二乘回归分析法达到最佳预测效果的选择依据:确定 RMSEP 值最小所对应的相关系数,选出大于该相关系数值所对应的光谱数据并作为相关性变量筛选偏最小二乘回归分析的输入变量。因此将图 6 中数据选择 $C > 0.7$ 的光谱数据作为 R-PLS 的输入变量,可达到最佳的预测效果。

3.3.2 主成分个数的选取准则

对 35 种样品进行 R-PLS 回归分析, RMSEP 和 R^2 随主成分个数的变化关系如图 7 所示。从图 7 可以看到,当主成分的个数较少时,主成分对原始数据的解释率不够,所以预测精度较低,即随着主成分个数的增加, RMSEP 值变小,预测精度上升;当主成分的个数太多时,又会导致过拟合, RMSEP 值变大,预测精度降低;当主成分的个数为 9 时,预测集的方均根误差最小,表明 9 个主成分所预测的效果最好,因此主成分个数的选取通过 RMSEP 值最小的方法来确定。

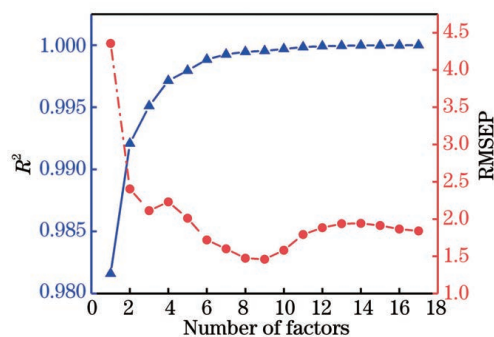


图 7 RMSEP 和建模集决定系数与主成分个数的关系

Fig. 7 Relationship between RMSEP and modeling set determination coefficient with number of principal components

3.3.3 建模及预测

对 35 种矿石分类后再进行 R-PLS 回归分析,对 Fe 含量进行定量分析。图 8 为预测值和真值之间的关系,其中图 8(d) 为直接对全部 35 种矿石进行 R-PLS 回归分析,取其中 27 种样品建模,8 种样品预测。分类及 R-PLS 回归前后的定量分析结果如表 3 所示。对比表 3 第二列和第三列可以看到,三类矿石的预测集的方均根误差分别降至 0.975%、0.418% 和 0.123%,平均相对误差分别降至 1.46%、6.72% 和 1.09%,预测矿石中铁含量的 RMSEP 值降至 1% 以下,采用 R-PLS 方法不论是预测集的方均根误差还是平均相对误差均有所降低,表明相关性变量的筛选可以进一步提升定量分析的准确性。

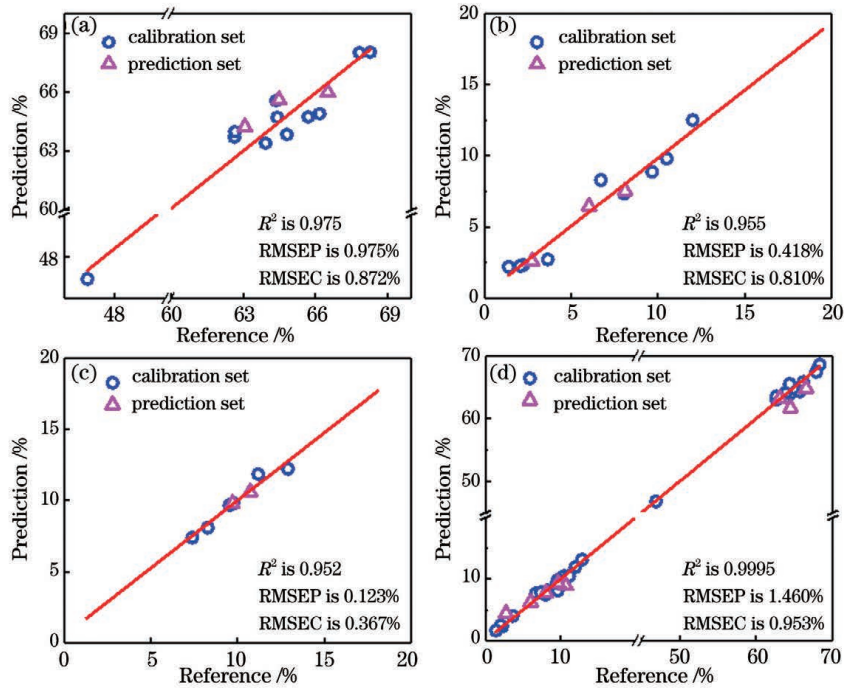


图 8 R-PLS 定标曲线。(a)14 种铁矿石;(b)12 种锰矿石;(c)9 种铬矿石;(d)全部矿石

Fig. 8 Calibration curves for R-PLS. (a) 14 kinds of iron ore; (b) 12 kinds of manganese ore; (c) 9 kinds of chromium ore; (d) all ores

4 结 论

为了减小由激光能量的不稳定性及样品不稳定烧蚀造成的谱线波动,通过采集三大类共 35 种矿石的光谱,首先对其进行异常光谱数据的筛选与剔除以降低谱线波动,然后将光谱背景积分强度进行归一化、峰位漂移修正和缺失峰补全的处理;将预处理后的数据进行主成分分析,提取前 10 个主成分,运用支持向量机对 35 种矿石进行分类,发现分类的正确率为 100%;之后将分类后的矿石进行相关性变量筛选为前提的 R-PLS 分析,三类矿石的预测集的方均根误差分别降至 0.975%、0.418% 和 0.123%,平均相对误差分别降至 1.46%、6.72% 和 1.09%。实验结果表明,矿石分类后再进行相关性变量筛选偏最小二乘法定量分析,显著提高了定量分析的准确度且降低了分析速度,为矿石产品的在线快速检测提供理论和实验基础。

参 考 文 献

[1] Ge Y M. Comparison of different measurement methods of aluminum oxide in ores [J]. Contemporary Chemical Industry, 2016, 45 (8): 2041-2043.
葛艳梅. 矿石中氧化铝的多种分析测试方法比

[J]. 当代化工, 2016, 45(8): 2041-2043.

[2] Chen Z S, Yang L Q, Xie L, et al. An improved method for potassium dichromate determination of total iron in iron ore[J]. Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry, 2015, 5(3): 41-44.
陈占生, 杨理勤, 谢璐, 等. 重铬酸钾容量法测定铁矿石中全铁的方法改进 [J]. 中国无机分析化学, 2015, 5(3): 41-44.

[3] Zuo P, Hu Z M. Quick determination of aluminum content in iron ore by EDTA volumetric method[J]. Metal Mine, 2008(4): 77-79, 83.
左平, 胡郑毛. 用 EDTA 容量法快速测定铁矿石中的铝含量 [J]. 金属矿山, 2008(4): 77-79, 83.

[4] Hu J P, Wang R Z, Du B H, et al. Determination of silver, copper, lead and zinc in sulfide ores by flame atomic absorption spectrometry and inductively coupled plasma-optical emission spectrometry [J]. Rock and Mineral Analysis, 2018, 37 (4): 388-395.
胡健平, 王日中, 杜宝华, 等. 火焰原子吸收光谱法和电感耦合等离子体发射光谱法测定硫化矿中的银铜铅锌 [J]. 岩矿测试, 2018, 37(4): 388-395.

[5] Guo X R, Sun Q L, Zhang H L, et al. Determination of trace silver in uranium-niobium-lead polymetallic ore by high resolution continuum source flame atomic absorption spectrometry [J]. Metallurgical Analysis, 2019, 39(9): 1-7.
郭晓瑞, 孙启亮, 张宏丽, 等. 高分辨连续光源原子

- 吸收光谱法测定铀钼铅多金属矿中痕量银[J]. 冶金分析, 2019, 39(9): 1-7.
- [6] Zhang J. Aqua regia digestion-inductively coupled plasma-atomic emission spectrometric method for simultaneously determines copper, lead and zinc of copper-lead-zinc ores [J]. *Geology of Chemical Minerals*, 2013, 35(2): 111-115, 124.
张晶. 王水溶矿-电感耦合等离子体发射光谱法同时测定铜铅锌矿石中的铜铅锌元素[J]. *化工矿产地质*, 2013, 35(2): 111-115, 124.
- [7] Jia J W, Fu H B, Wang H D, et al. Improvement of beam shape modification on stability of laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(3): 0311004.
贾军伟, 付洪波, 王华东, 等. 光束整形对激光诱导击穿光谱稳定性的改善[J]. *中国激光*, 2019, 46(3): 0311004.
- [8] Huang W H, He C J, Zhao W Q, et al. Development of confocal LIBS microscope[J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(24): 2430002.
黄伟华, 贺春景, 赵维谦, 等. 激光共焦 LIBS 显微成像系统的研制 [J]. *光学学报*, 2020, 40(24): 2430002.
- [9] Huang J, Lu J Q, Yang H, et al. Quantitative analysis on coal calorific value using nanosecond, femtosecond, and dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(19): 193002.
黄剑, 卢景琦, 杨欢, 等. 基于纳秒和飞秒及双脉冲激光诱导击穿光谱的燃煤热值定量分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(19): 193002.
- [10] Vadillo J M, Laserna J J. Laser-induced breakdown spectroscopy of silicate, vanadate and sulfide rocks [J]. *Talanta*, 1996, 43(7): 1149-1154.
- [11] McMillan N J, Harmon R S, de Lucia F C, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of minerals: carbonates and silicates[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(12): 1528-1536.
- [12] Sheng L W, Zhang T L, Niu G H, et al. Classification of iron ores by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with random forest (RF)[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2015, 30(2): 453-458.
- [13] Yang Y W, Hao X J, Zhang L L, et al. Application of scikit and keras libraries for the classification of iron ore data acquired by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Sensors*, 2020, 20(5): 1393.
- [14] Álvarez J, Velásquez M, Myakalwar A K, et al. Determination of copper-based mineral species by laser induced breakdown spectroscopy and chemometric methods [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(12): 2459-2468.
- [15] Lu Y Z, Wang J S, Li W L, et al. Quantitative analysis of Si and Mg in ore samples using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2009, 36(8): 2109-2114.
陆运章, 汪家升, 李威霖, 等. 用激光诱导击穿光谱技术定量分析矿石样品中 Si 和 Mg[J]. *中国激光*, 2009, 36(8): 2109-2114.
- [16] Rifai K, Özcan L, Doucet F, et al. Quantification of copper, nickel and other elements in copper-nickel ore samples using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2020, 165: 105766.
- [17] Wang C, Zhang X M, Zhu X P, et al. Data denoising method for rock identification based on LIBS technology [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2019, 48(10): 1030001.
王翀, 张笑墨, 朱香平, 等. 基于 LIBS 技术对岩石识别的数据降噪方法 [J]. *光子学报*, 2019, 48(10): 1030001.
- [18] Luo W F, Zhao X X, Sun Q B, et al. Characteristics of the aluminum alloy plasma produced by a 1064 nm Nd : YAG laser with different irradiances [J]. *Pramana*, 2010, 74(6): 945-959.
- [19] Deng X X, Yang G, Zhang H, et al. Accurate quantification of alkalinity of sintered ore by random forest model based on PCA and variable importance (PCA-VI-RF) [J]. *Applied Optics*, 2020, 59(7): 2042.
- [20] Xu X J, Li A Z, Wang X S, et al. The high-accuracy prediction of carbon content in semi-coke by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2020, 35(5): 984-992.
- [21] Li A. The mechanism of signal enhancement by confinement and discharge assisted in laser induced breakdown spectroscopy [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2018: 28-33.
李安. 激光诱导击穿光谱限域及放电辅助增强机理研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2018: 28-33.
- [22] Xu X J, Wang X S, Li A Z, et al. Fast classification of tea varieties based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2019, 46(3): 0311003.
徐向君, 王宪双, 李昂泽, 等. 基于激光诱导击穿光谱的茶叶品种快速分类 [J]. *中国激光*, 2019, 46(3): 0311003.

High-accuracy Quantitatively Analysis of Iron Content in Mineral Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Qiu Suling¹, Li An¹, Wang Xianshuang¹, Kong Denan¹, Ma Xiao¹, He Yage¹,
Yin Yunsong¹, Liu Yufei², Shi Lijie¹, Liu Ruibin^{1*}

¹School of Physics, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

²Bright-ray Laser Technology (Changzhou) Co., Ltd., Changzhou, Jiangsu 213000, China

Abstract

Objective In the mineral industry, the quality of ore depends on the content of ore components (mass fraction); the accurate analysis of the types and contents of elements in the ore lays the foundation for mining and beneficiation. Traditional detection methods rely on chemical methods with high accuracies, such as potassium dichromate volumetric method and flame atomic absorption spectrometry (AAS). However, it cannot simultaneously determine multiple elements, which is time-consuming and laborious and difficult to analyze a large number of samples in a short time. The emission of analytical reagents can easily cause environmental pollution. AAS is widely used for detecting ores in the laboratory. It has high accuracy and low limit of detection (LOD) in the detection of trace elements. However, self-absorption effect of high content elements leads to the failure of Lambert-Beer law, which is not suitable for detecting samples with high content elements. The above methods need to dissolve minerals in a strong acid or alkali, which are destructive to the samples and cannot be used in the industrial field. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been widely used in the field of multi-element analysis due to its advantages of without complex sample pretreatment, fast, and real-time detection of all elements. LIBS is a good choice for *in situ* and online quantitative analyses of ore elements.

Methods The quantitative analysis of Fe in iron, manganese, and chromium ores is conducted using LIBS. Due to the complexity of mineral composition, a specific algorithm is used to preprocess the spectrum to reduce the spectrum fluctuation caused by laser energy fluctuation and unstable ablation of the sample also to improve the signal-to-noise of the spectrum signal. Classification and quantitative analysis methods are combined to improve the quantification accuracy. The spectrum is preclassified by a support vector machine. Then, the linear relationship between spectral data and typical element content is established using the principal component analysis combined with multiple partial least squares regression. In this process, the numbers of input variables and principal components are optimized by the selection criteria of correlation variables and the number of principal components.

Results and Discussions The abnormal spectra are eliminated using the Pauta-Criterion. The relative standard deviation of most spectral lines decreased after removing the abnormal spectrum [Fig. 3(a)]. The principal component analysis combined with a support vector machine is used to classify the three kinds of ores [Fig. 4(a)]. The sum of the contributions of the top ten principal components of ores reaches 92.42%, indicating that these can cover most of the ore spectrum information. The score chart of the first three principal components shows that characteristic points of the same type of ore appear as obvious aggregation, and the three types of ores are very easy to distinguish [Fig. 4(b)]. The classification accuracy of the three types of ores is 100%. By full spectrum partial least squares regression analysis of unclassified ores, root mean square error of prediction (RMSEP) and average relative error (ARE) are 3.227% and 31.75%, respectively. The RMSEP of iron, manganese, and chromium ores decrease to 0.975%, 0.418%, and 0.123%, respectively, and ARE decreases to 1.46%, 6.72%, and 1.09%, respectively, after classification combined with regression-partial least squares (R-PLS), indicating that the method significantly improves the accuracy of quantitative analysis (Table 3).

Conclusions In this study, an innovative spectral pretreatment and quantitative analysis method based on LIBS analysis of ore composition is proposed. The semiquantitative classifications and quantitative regression algorithms are combined, and the selection range of regression variables is determined accurately using the category judgment, improving the prediction accuracy of the regression model. The effective spectrum is selected using the Pauta-Criterion to reduce the spectral line fluctuation caused by the experimental process. To improve the spectral signal stability, the spectral background integral intensity is used to normalize the spectral; the peak shift is corrected and

the missing peak is completed. It is obtained that ores are first preclassified using the LIBS spectral analysis method. Then, the partial least square method based on the correlation variable selection mechanism is used to quantitatively analyze the content of each element in the ore, significantly improving the accuracy and robustness of the quantitative analysis. The classification accuracy for 35 kinds of ore reaches 100%, and RMSEP of prediction for Fe content in the ore is reduced to less than 1%. This study provides a theoretical and experimental basis for online rapid detection of ore.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; ore; quantitative analysis; partial least squares regression; principal component analysis; support vector machine

OCIS codes 300.2530; 300.6210; 300.6365