

基于激光诱导击穿光谱技术的日用陶瓷分类

王玥, 卢景琦*

武汉理工大学理学院, 湖北 武汉 430070

摘要 利用激光诱导击穿光谱技术(LIBS)结合广义回归神经网络(GRNN)算法对不同类别的日用陶瓷进行了分类识别。首先采集了不同产地的日用陶瓷样品的 LIBS 光谱数据,再筛选出陶瓷坯体主要元素的特征谱线,建立了 GRNN 分类模型。结果显示,对 LIBS 光谱进行有效数据的提取能够大大增加建模效率,平均建模时间从改进前的 16.31 s 缩短至 0.36 s。为了优化分类模型的性能,对光谱数据进行了归一化处理,再利用马氏距离筛选了异常光谱,结合主成分分析(PCA)进行了数据降维,在保证模型效率的情况下,测试集单次预测正确率可以达到 100%,平均预测正确率为 99.74%。实验结果表明,LIBS 技术结合 GRNN 分类算法能够实现日用陶瓷的有效分类。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱技术; 日用陶瓷; 分类; 广义回归神经网络; 主成分分析

中图分类号 O433.4

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL202249.2111001

1 引言

日用陶瓷属于传统陶瓷,是以黏土为主要原料,以其他天然矿物原料为辅料,经过配比、粉碎、成型、煅烧等工序制作而成的产品^[1],与人类生活生产密不可分。市场上琳琅满目的日用陶瓷来自世界各地,确定制品来源、区别不同原产地的陶瓷将有助于检测和监督产品质量。陶瓷的性能会受到制造工艺的影响,如烧成温度、添加剂类别及用量等。除此之外,制作原料也是非常重要的因素^[2]。陶瓷原料分布广泛,不同地质条件下的矿物原料品质各异,产地不同会导致日用陶瓷制品在化学组成上有所区别^[3]。例如,我国南方黏土含有较多的游离石英和铁质,氧化铝和二氧化钛含量较少,北方黏土则含有较多的氧化铝和二氧化钛,游离石英和铁质含量较少^[4],这在一定程度上造成我国南、北方陶瓷生产工艺及性能的差异。

近年来,许多学者开展了日用陶瓷的研究。采用的检测方法有原子吸收光谱法(AAS)和火焰原子吸收光谱法(FAAS)等^[5-6],这些方法中的样品处理过程较为复杂。激光诱导击穿光谱技术(LIBS)没有复杂的样品预处理过程,检测速度快,具有非破坏性、可多元素同时在线分析的优点,已经被广泛应用于农业、航空、冶金、医疗等方面^[7-13]。

LIBS 技术已被应用于陶瓷检测方面,但以古陶瓷研究居多^[14-18],针对日用陶瓷的研究较少,还需要进一步深入。Oreste 等^[19]将微波诱导等离子体与 LIBS

结合来测定陶瓷餐具中的痕量金属。

为了利用 LIBS 技术识别日用陶瓷,确定日用陶瓷的原产地,且能够对不同产地、不同类别的陶瓷进行有效区分,本文选取不同产地的 4 类陶瓷制品,利用 LIBS 技术获取了陶瓷样品信息,建立了广义回归神经网络(GRNN)分类模型,并对模型进行了优化改进,实现了日用陶瓷制品的有效分类,验证了 LIBS 技术应用于陶瓷分类的可行性。利用 LIBS 技术提取陶瓷样品不同元素的信息,有助于区分陶瓷的类别和检测产品质量,对实际生产具有指导作用。

2 实验过程

2.1 装置

搭建的 LIBS 实验平台如图 1 所示,采用激光波长为 1064 nm、重复频率为 1~10 Hz、脉冲宽度为 7 ns 的 Nd:YAG 激光器作为激发光源,激光器发射出的高能脉冲激光经 45°反射镜组反射,垂直入射到焦距为 50 mm 的聚焦透镜上,作用于放置在样品台的样品上,激发样品产生等离子体。等离子体光谱被聚焦耦合系统收集,光纤将其传输到光谱仪(光谱测量范围为 200~870 nm,分辨率为 0.09~0.13 nm,最小积分时间为 30 μs)中,利用电荷耦合器件(CCD)探测光谱强度。计算机负责光谱数据的存储、显示及处理。激光器与光谱仪通过数字延迟发生器实现同步控制。

2.2 参数

为了保证信噪比(SNR)保持稳定且处在较高水

收稿日期: 2022-01-06; 修回日期: 2022-03-02; 录用日期: 2022-03-08

基金项目: 青年科学基金(41504070)

通信作者: *lujingqi@whut.edu.cn

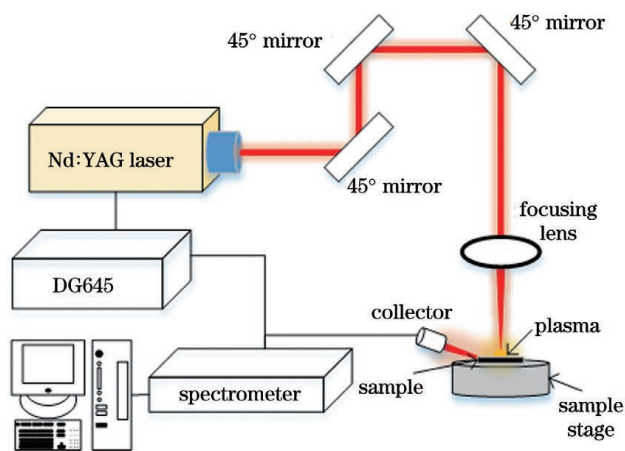


图 1 LIBS 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic of LIBS experimental device

平,必须进行必要的参数调整。光谱仪延时时间对实验结果的影响较大。LIBS 光谱包括信号与背景噪声两部分,在等离子体形成初期,有强烈的连续背景光谱,会淹没离散的原子发射谱线,随后连续谱迅速衰减,原子发射特征谱线可被清晰观测。若光谱仪的延时时间设置过短,则无法得到高的 SNR;若光谱仪的延时时间设置过长,则发射特征谱线的强度较低。合理设置光谱仪与激光器之间的延时时间可以避免等离子体形成初期的连续背景光的影响,获得较高的 SNR。激光能量的大小也对实验结果有明显影响。若激光能量过小,则无法有效激发,且 SNR 会随激光能量的增加而增加^[20];若激光能量太大,则含量较高的元素的特征谱线强度过高,长时间过高的能量会对激光器造成损伤。在开始实验前,利用控制变量法对参数进行调整,实验设置光谱仪的积分时间为 30 μs ,延时时间为 1 μs ,激光频率为 1 Hz,激光能量为 200 mJ。

2.3 实验样品

实验所用的日用陶瓷样品如盘子、碗、牙签筒等均为市场购买,共 4 类,每类 10 个,共计 40 个样品。产地分别为湖南省醴陵市、广东省潮州市、江苏省苏州市、江西省景德镇市,均为国内较大的陶瓷产区。所有样品经过清洗、干燥和碎片化处理,选择无彩釉装饰且

表面平坦的碎片来获取该样品的 LIBS 光谱。

为了增加模型的稳定性和适应性,在每个样品上随机选择 5 个不同的位置(无彩釉装饰)进行激发,每个位置测量 5 次,每次测量结果取该位置 5 次采集数据的平均值。为了保证表面污渍不影响光谱结果,在取数据前首先对样本点进行多次激发并清洗,这样后续的脉冲激光能作用在样品坯体部分。最终,40 块陶瓷样品总共取得 1000 组光谱数据。

3 分析与讨论

3.1 GRNN 算法的数据输入

实验所用分类算法选择广义回归神经网络,这是一种基于非线性回归分析的前馈式神经网络模型^[21],由输入层、隐含层、输出层组成,隐含层的传递函数为径向基函数。GRNN 具有良好的泛化性,其阈值及权值都由训练样本确定,单程训练,无需迭代,计算量相对较小。

实验采用两种不同的光谱集输入进行对比。第一个数据集是由整个波长范围内的发射光谱组成,共计 13335 个变量;第二个数据集是由陶瓷坯体主要元素的特征谱线组成。由于 LIBS 光谱的数据波长覆盖范围广,数据量大,对全部 LIBS 光谱数据进行处理,不仅工作量大、耗时长,还会引入一些无效数据,影响分类模型的建立。所以对于 LIBS 技术的应用,选择合适的分析谱线是取得良好检测效果的重要基础^[22]。陶瓷的黏土基体的主要差异体现在 Fe、Mg、Si、Ca、Ti、K、Al 和 Na 等元素的含量上,主要的基体元素含量不同,个体元素的特征谱线强度也有较大差异,可以根据 LIBS 光谱中的谱线强度鉴别元素的有无以及含量。特征谱线的选择主要分为两个步骤:首先,查找。根据 LIBS 光谱,在美国标准技术研究所(NIST)的原子光谱数据库中筛选光谱特征谱线,共计 43 条。其次,筛选。特征谱线的筛选原则是:所选谱线的强度相对较高,易于观察,不易被噪声干扰;所选谱线周围无强干扰峰,避免将其错认为其他元素;激发概率大,保证实验的可重复性。经过筛选,确定保留 28 条特征谱线,如表 1 所示。

表 1 主要元素的分析谱线

Table 1 Analytical spectrum lines of major elements

Element	Wavelength /nm
Mg	202.51, 230.25, 279.47, 279.77, 280.24, 280.18
Si	250.62, 251.37, 251.56, 252.38, 252.82
Ca	272.19, 393.37, 396.83, 422.74
Ti	399.90
Al	256.76, 265.21, 266.01, 308.14, 309.23, 394.43, 396.16
Na	330.28
K	769.98
Fe	208.42, 248.28, 302.03

3.2 分类模型的建立

3.2.1 对比两种不同输入情况的 GRNN 模型性能

分类模型的建立通过 MATLAB 编程实现。实验获得光谱共 $40 \times 5 \times 5 = 1000$ 张,采用随机法产生训练集与测试集,其中 800 张作为训练样本,200 张作为测试样本。将两个类别的光谱数据使用 randperm 函数随机打乱,取前 800 张作为训练集,剩余的 200 张作为测试集。

利用 mapminmax 函数将光谱数据归一化,将数据映射到 $[-1, 1]$ 区间,利用 MATLAB 自带的神经网络函数 newgrnn 进行 GRNN 模型的创建及仿真测试。模型建立过程中借助中央处理器时间(CPU time)来计算运行时间^[21],以此衡量模型的运行速度。设参数 t ,创建 GRNN 模型前读取 CPU time,创建仿真程序段结束后再次读取 CPU time,返回两次读取的差值,以参数 t 来存储,即运行时间。根据 MATLAB 的说明文件,返回的 CPU time 以 s 为单位表示。完成模型的建立及仿真测试后,计算模型对测试集的预测正确率,讨论模型性能,进行综合评价。为方便表述,本节中将光谱的全部波长范围作为输入的情况称为 Case 1,主要元素的特征谱线作为输入的情况称为 Case 2。首先直接建立 GRNN 分类模型,测试集的预测结果如图 2 所示,其中横轴坐标代表样本光谱数据编号,纵轴坐标的 1、2、3、4 分别代表不同产地类别,即湖南省醴陵市(1)、广东省潮州市(2)、江苏省苏州市(3)、江西省景德镇市(4),“○”表示实际类别,“▽”表示预测类别。

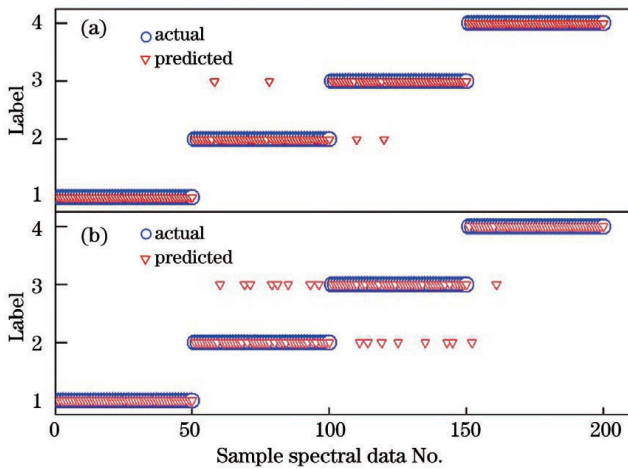


图 2 Case 1 和 Case 2 的预测结果。(a)Case 1;(b)Case 2
Fig. 2 Prediction results of Case 1 and Case 2. (a) Case 1;
(b) Case 2

表 2 不同 LIBS 光谱输入下 GRNN 的分类结果对比

Table 2 Comparison of GRNN classification results under different LIBS spectral inputs

Step	Case 1		Case 2	
	Average accuracy / %	Time / s	Average accuracy / %	Time / s
Direct modeling	99.65	16.31	94.90	0.36
Modeling after spectral screening	100.00	15.67	98.81	0.34

Case 1 的测试集预测正确率为 98%,运行时间为 14.66 s;Case 2 的测试集预测正确率为 91.5%,运行时间约为 0.36 s。如图 2(a)所示,将未经预处理的实验所得的 LIBS 光谱直接用于陶瓷样品的分类时,200 个 LIBS 光谱中只有 4 个预测结果出现偏差,说明利用 LIBS 技术结合 GRNN 算法对实验样品进行分类识别具有可行性。相较来说,Case 1 的预测正确率比 Case 2 高 6.5%,但运行时间较长,前者是后者的 40 倍左右。

在光谱采集过程中,由于环境因素、仪器参数、样品细微差异的影响,不可避免地可能会存在一些无效谱,应考虑无效谱对后续模型性能的影响。为提升 GRNN 性能,对每一个样本数据求全谱强度和,去除强度高及过低的光谱样本,每类只留 200 张光谱,筛选后共有 $4 \times 200 = 800$ 张光谱。其中,训练集包含 640 张光谱,测试集包含 160 张光谱。训练模型后对测试集进行预测,结果如图 3 所示。

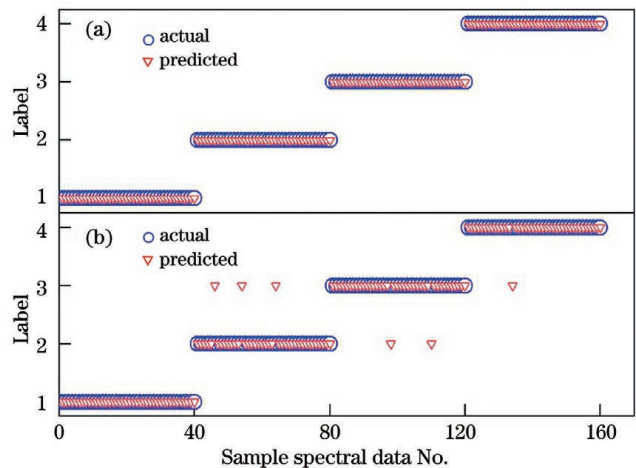


图 3 筛选光谱后 Case 1 和 Case 2 的预测结果。(a)Case 1;
(b)Case 2

Fig. 3 Prediction results of Case 1 and Case 2 after spectral screening. (a) Case 1; (b) Case 2

Case 1 的测试集预测正确率为 100%,运行时间为 16.67 s;Case 2 的 160 张测试集光谱中有 6 张识别错误,预测正确率为 96.25%,运行时间为 0.31 s。在预测正确率方面,前者表现较好;在效率方面,后者表现较好。

实际上,每次训练模型时训练集都是随机生成的,根据随机数据生成的 GRNN 模型有所差别。表 2 记录了直接建立分类模型和筛选光谱后建立分类模型两

种方式下 Case 1 和 Case 2 的分类结果。

由表 2 可见,以整个波长范围内的 LIBS 光谱作为输入,平均正确率高,训练时间长,效率不高;选择主要元素的特征谱线作为输入,平均正确率略差,训练时间较短,效率较高。以直接建立 GRNN 分类模型为例,横向比较两种不同的输入情况。Case 1 的 GRNN 平均运行时间为 16.31 s, Case 2 的 GRNN 平均运行时间为 0.36 s, Case 1 的 GRNN 平均运行时间是 Case 2 的 45 倍, Case 2 的 GRNN 运行时间远低于 Case 1 的 GRNN 运行时间。LIBS 光谱包含大量数据,包括分析所需的有用信息以及干扰信息,由此可见,有用信息的筛选可以有效减少数据解析时间,减小分类模型负担。纵向比较 GRNN 分类模型的改进过程,剔除异常数据可以减少 GRNN 的负担,模型的平均预测正确率增加。

实验结果表明,以整个波长范围内的 LIBS 光谱作为输入并结合 GRNN 算法能够实现 4 种不同产地的陶瓷样品的有效分类,筛除异常光谱后能够达到 100% 的分类正确率,但在分类效率上还可以再优化改进。从陶瓷样品的 LIBS 光谱中筛选出的 28 条特征谱线,精简光谱数据,在建立 GRNN 分类模型前先对数据进行归一化等预处理,减小模型训练负担。由于去除了部分干扰信息,模型对陶瓷样品 LIBS 光谱测试集的预测正确率得到提高,分类结果优于不经处理的 LIBS 光谱直接分类。

3.2.2 GRNN 分类模型的改进

以 LIBS 光谱中提取出的 28 条特征谱线作为 GRNN 分类模型的输入,对算法进行优化改进,记录模型对测试集的预测正确率,讨论模型的改进性能。按照 3.2.1 节的方法将 1000 张陶瓷样品的 LIBS 光谱分成 800 张训练集和 200 张测试集,对数据进行归一化后建立分类模型,并对测试集进行仿真测试,结果如图 4 所示。

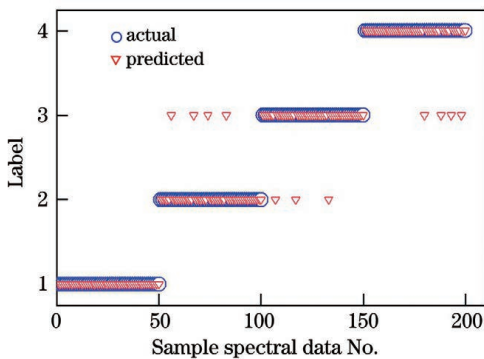


图 4 提取的 28 特征谱线的 GRNN 预测结果

Fig. 4 GRNN prediction results using selecting 28 special spectral lines

测试集的预测正确率为 94.5%。在此基础上,使用马氏距离对异常光谱的筛选过程进行改进。首先对陶瓷样本的原始光谱数据进行标准化处理,再根据标

准化后的数据矩阵进行主成分分析(PCA),计算主成分得分矩阵。每个样本到光谱均值的马氏距离(D_M)为

$$D_M = \sqrt{(X_i - \mu)S^{-1}(X_i - \mu)^T}, \quad (1)$$

式中: X_i 代表第 i 个样本的得分向量; μ 代表 n 个样本的平均光谱; S 代表得分矩阵的协方差矩阵。计算 D_M 的均值 $\overline{D_M}$, 找出到平均光谱的马氏距离小于均值 $\overline{D_M}$ 的样本 j , 保留样本 j 。利用马氏距离筛选异常数据后,共 587 张光谱被认为在可接受范围内。其中,训练集包含 470 张光谱,测试集包含 117 张光谱。利用训练模型对测试集进行预测,结果如图 5 所示。

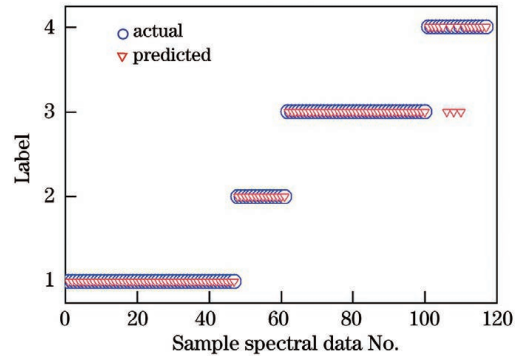


图 5 利用马氏距离筛除异常光谱后 GRNN 的预测结果

Fig. 5 Prediction results of GRNN after screening abnormal spectra by Mahalanobis distance

利用马氏距离对异常数据进行筛选后,模型预测正确率达到 97.44%, 117 张光谱中有 3 张识别错误。为进一步提升正确率,在筛除异常光谱后进行主成分分析,进行数据压缩、降维,通过线性变化将多个变量转化为少数几个主成分,提高模型的预测效率。主成分分析是一种广泛使用的统计方法,可实现数据的压缩与特征提取^[23]。

主成分分析的基本步骤如下:1)对筛除异常数据后的光谱矩阵(587×28 矩阵)进行标准化处理,得到标准化矩阵 X (587×28 矩阵);2)计算 X 的协方差矩阵 C (28×28 矩阵),以及 C 的特征值及特征向量;3)计算主成分贡献率,计算累计贡献率 $> 95\%$ 的主成分数,如图 6 所示,前 4 个主成分贡献率分别约为 59%、26%、8%、3%,累计贡献率超过 95%,认为前 4 个主成分基本包含样本光谱信息,选取对应的特征向量构成变换矩阵 T (28×4 矩阵);4)通过 $Y = XT$, 计算得到主成分降维后的光谱数据矩阵 Y (587×4 矩阵)^[24]。

将经过异常光谱筛除、主成分降维的光谱数据矩阵 Y (587×4 矩阵)作为分类模型的输入变量进行 GRNN 的建立与仿真,测试集预测结果如图 7 所示,测试集预测正确率为 100%。

以陶瓷主要基体元素的特征谱线作为输入,改进的 GRNN 分类模型对测试集的平均预测正确率如表 3 所示,结果为 10 次测试数据的平均值。

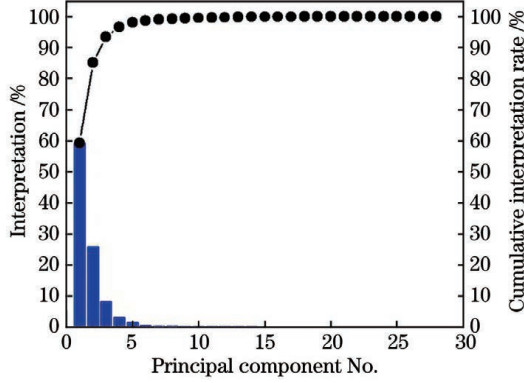


图 6 主成分贡献率及累计贡献率

Fig. 6 Principal component contribution rate and cumulative contribution rate

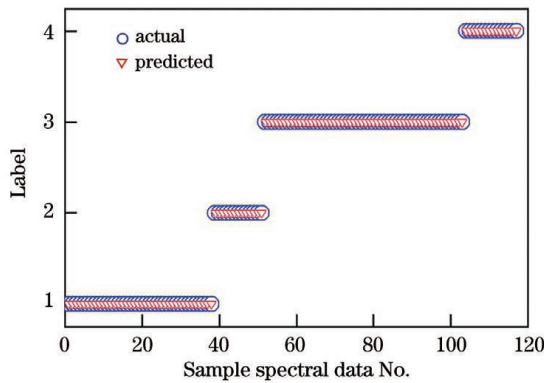


图 7 主成分分析后 GRNN 的预测结果

Fig. 7 Predicted results of GRNN after PCA

表 3 改进的 GRNN 的分类结果对比

Table 3 Comparison of improved GRNN classification results

Step	Average accuracy / %
Direct modeling	94.50
Modeling after spectral screening	98.21
Modeling after PCA	99.74

由表 3 可见,在建立分类模型前,对 LIBS 光谱数据进行有效信息的提取,剔除异常光谱数据,并利用主成分分析进行数据降维能,可有效提高 GRNN 分类正确率,模型的精度和稳定性都较好。

3.3 结果分析

以江苏省苏州市和广东省潮州市的样品为例,计算两类样品的平均光谱。图 8(a)代表江苏省苏州市日用陶瓷样品的平均光谱,图 8(b)代表广东省潮州市日用陶瓷样品的平均光谱。

日用陶瓷成分复杂,原料及配方的不同会造成元素种类及含量的差别。从 LIBS 光谱中可观测到不同元素的特征谱线,不同产地日用陶瓷的谱线强度及峰位置存在差异,而光谱中的特征谱线强度与元素含量有关^[25]。如图 8 所示,苏州样品的 Ca 393.37 nm、Ca 396.83 nm、Mg 279.47 nm 的谱线强度较潮州样品高很多,潮州样品的 Si 251.56 nm、Al 309.23 nm、Al

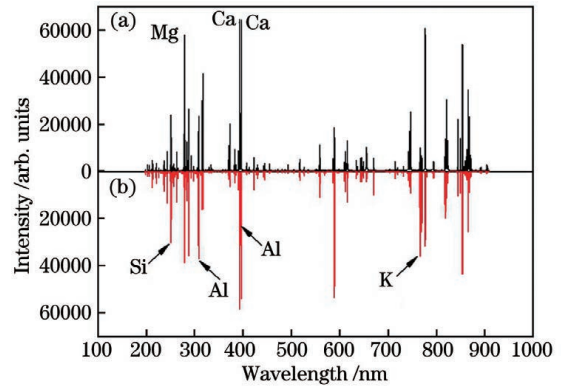


图 8 不同产地日用陶瓷样品的平均光谱。(a)苏州;(b)潮州

Fig. 8 Average spectra of daily-use ceramic samples from different producing areas. (a) Suzhou; (b) Chaozhou

396.16 nm、K 766.55 nm 的谱线强度比苏州样品高很多。两类陶瓷样品中均存在 Mg、Ca、Si、Al、K 等元素且含量不同,苏州样品中 Mg、Ca 含量比潮州样品多, Si、Al、K 含量比潮州样品少。正因为 LIBS 光谱强度与陶瓷样品元素含量的这种对应关系,利用 LIBS 技术对不同产地的日用陶瓷进行有效分类成为可能。

4 结 论

利用激光诱导击穿光谱技术,结合 GRNN 分类算法,能够对 4 类不同产地的日用陶瓷制品进行有效识别。利用马氏距离及主成分分析对数据进行筛选及压缩,减小了无效数据对模型的影响,提高了分类正确率,单次分类正确率能达到 100%,平均分类正确率可达到 99.74%。结果表明,LIBS 技术在日用陶瓷分类及检测方面具有可行性及通用性。

参 考 文 献

- [1] 章秦娟. 陶瓷工艺学[M]. 武汉: 武汉理工大学出版社, 2005. Zhang Q J. Ceramics processing[M]. Wuhan: Wuhan University of Technology Press, 2005.
- [2] Oreste E Q, de Moura Fontes L, Ribessi R L, et al. Classification of ceramic tableware by laser induced breakdown spectroscopy and chemometrics[J]. Analytical Letters, 2020, 53(9): 1378-1390.
- [3] Dondi M. Clay materials for ceramic tiles from the Sassuolo District (Northern Apennines, Italy). Geology, composition and technological properties[J]. Applied Clay Science, 1999, 15(3/4): 337-366.
- [4] 马铁成. 陶瓷工艺学[M]. 2 版. 北京: 中国轻工业出版社, 2011. Ma T C. Ceramic technology[M]. 2nd ed. Beijing: China Light Industry Press, 2011.
- [5] Baracho P R, Claudino F E, de Souza Silva C, et al. Análise do teor de chumbo em louças utilitárias comercializadas no Brasil [J]. Cerâmica Industrial, 2012, 17(4): 39-42.
- [6] Oreste E Q, Souza A O, Pereira C C, et al. Decomposição ácida assistida por ultrassom Para a determinação de Cu, Fe, Mg e Zn por FAAS em cerâmicas de uso doméstico[J]. Química Nova, 2017, 40(3): 310-316.
- [7] Yueh F Y, Zheng H B, Singh J P, et al. Preliminary evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy for tissue classification

- [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(10): 1059-1067.
- [8] Kong H Y, Sun L X, Hu J T, et al. Selection of spectral data for classification of steels using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Plasma Science and Technology*, 2015, 17(11): 964-970.
- [9] 苏亚辉, 王广谦, 潘从元, 等. 遥测 LIBS 系统中样品位置波动对光谱特征参数的影响 [J]. *光学学报*, 2020, 40(7): 0730001. Su Y H, Wang G Q, Pan C Y, et al. Influence of sample position fluctuation on spectral characteristic parameters in telemetry LIBS system [J]. *Acta Optica Sinica*, 2020, 40(7): 0730001.
- [10] 应璐娜, 周卫东. 对比分析多种化学计量学方法在激光诱导击穿光谱土壤元素定量分析中的应用 [J]. *光学学报*, 2018, 38(12): 1214002. Ying L N, Zhou W D. Comparative analysis of multiple chemometrics methods in application of laser-induced breakdown spectroscopy for quantitative analysis of soil elements [J]. *Acta Optica Sinica*, 2018, 38(12): 1214002.
- [11] 孙仲谋, 陈宇, 万恩来, 等. 基于激光诱导击穿光谱的洋葱在线原位检测 [J]. *原子与分子物理学报*, 2022, 39(3): 92-97. Sun Z M, Chen Y, Wan E L, et al. Online *in situ* detection of onion by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Atomic and Molecular Physics*, 2022, 39(3): 92-97.
- [12] 刘旭阳, 张大成, 冯中琦, 等. 基于远程激光诱导击穿光谱技术的航空合金鉴别 [J]. *光子学报*, 2021, 50(10): 1030003. Liu X Y, Zhang D C, Feng Z Q, et al. Discrimination of aviation alloy by remote laser-induced breakdown spectroscopy technology [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2021, 50(10): 1030003.
- [13] 张琨, 徐宗伟, 陈传松, 等. 激光诱导击穿光谱在疾病诊断中的应用前景 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2021, 41(6): 1961-1965. Zhang K, Xu Z W, Chen C S, et al. Application prospect of laser induced breakdown spectroscopy in disease diagnosis [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2021, 41(6): 1961-1965.
- [14] Castillejo M, Martín M, Silva D, et al. Analysis of pigments in polychromes by use of laser induced breakdown spectroscopy and Raman microscopy [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2000, 550/551: 191-198.
- [15] Ramil A, López A J, Yáñez A. Application of artificial neural networks for the rapid classification of archaeological ceramics by means of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Physics A*, 2008, 92(1): 197-202.
- [16] Colao F, Fantoni R, Lazic V, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy for semi-quantitative and quantitative analyses of artworks: application on multi-layered ceramics and copper based alloys [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(7): 1219-1234.
- [17] 李晨毓, 曲亮, 高飞, 等. 激光诱导击穿光谱对金属、陶瓷文物成分的表面及深度分布分析 [J]. *中国光学*, 2020, 13(6): 1239-1248. Li C Y, Qu L, Gao F, et al. Composition analysis of the surface and depth distribution of metal and ceramic cultural relics by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Optics*, 2020, 13(6): 1239-1248.
- [18] 吴卫红, 姚政权, 王京, 等. 凌家滩遗址出土陶器的 LIBS-PCA 分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2020, 40(2): 628-631. Wu W H, Yao Z Q, Wang J, et al. Quick classification of pottery from Lingjiatan site (3000BC) based on laser induced breakdown spectroscopy and principal component analysis [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2020, 40(2): 628-631.
- [19] Oreste E Q, de Souza A O, Pereira C C, et al. Microwave induced plasma optical emission spectrometry (MIP OES) and laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for multi-element determination and location in ceramic tableware [J]. *Microchemical Journal*, 2021, 168: 106452.
- [20] 牛金明, 卢景琦, 李永康. 激光诱导击穿光谱结合薄膜制样用于检测大米中的镉含量 [J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(17): 1730001. Niu J M, Lu J Q, Li Y K. Cadmium detection in rice using laser-induced breakdown spectroscopy combined with film preparation [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(17): 1730001.
- [21] 郁磊, 史峰, 王辉, 等. MATLAB 智能算法 30 个案例分析 [M]. 2 版. 北京: 北京航空航天大学出版社, 2015. Yu L, Shi F, Wang H, et al. MATLAB intelligent algorithm 30 case analysis [M]. 2nd ed. Beijing: Beijing University of Aeronautics & Astronautics Press, 2015.
- [22] 潘立剑, 陈蔚芳, 崔榕芳, 等. 激光诱导击穿光谱中分析谱线的自适应选择方法 [J]. *中国激光*, 2020, 47(8): 0811001. Pan L J, Chen W F, Cui R F, et al. Adaptive selection method for analytical lines in laser-induced breakdown spectra [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2020, 47(8): 0811001.
- [23] 文大鹏, 梁西银, 苏茂根, 等. 激光诱导击穿光谱技术结合 PCA-PSO-SVM 对矿石分类识别 [J]. *激光与光电子学进展*, 2021, 58(23): 2314006. Wen D P, Liang X Y, Su M G, et al. Classification of ores using laser-induced breakdown spectroscopy combined with PCA-PSO-SVM [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2021, 58(23): 2314006.
- [24] 陈斌, 邹贤勇, 朱文静. PCA 结合马氏距离法剔除近红外异常样品 [J]. *江苏大学学报(自然科学版)*, 2008, 29(4): 277-279, 292. Chen B, Zou X Y, Zhu W J. Eliminating outlier samples in near-infrared model by method of PCA-Mahalanobis distance [J]. *Journal of Jiangsu University (Natural Science Edition)*, 2008, 29(4): 277-279, 292.
- [25] 邱苏玲, 李安, 王宪双, 等. 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 [J]. *中国激光*, 2021, 48(16): 1611002. Qiu S L, Li A, Wang X S, et al. High-accuracy quantitatively analysis of iron content in mineral based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2021, 48(16): 1611002.

Classification of Daily-Use Ceramics Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Wang Yue, Lu Jingqi*

School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan 430070, Hubei, China

Abstract

Objective With the economy's development and the enhancement of people's living standards, the need for daily-use ceramic is increasing day by day. To meet various life scenes and requirements, there are not only low-cost products in

the market but also high-end products. In the trend of product diversification, there exists the phenomenon of low-priced goods being counterfeited as high-priced goods, which damages the consumers' rights and interests. Due to the difference in the producing area and the technology, the quality and price are set differently. It is difficult to identify with the naked eye due to its slight difference in appearance, so we must take reasonable measurements to select and identify products strictly.

Methods The laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), a fast and emerging element detection approach, has the benefits of simple sample preparation and fast detection speed. The LIBS can be done *in situ* and can be employed for the identification of various kinds of daily-use ceramics. For this purpose, LIBS integrated with a generalized regression neural network (GRNN) is used for the classification and identification of various types of daily-use ceramics. All the 40 daily-use ceramic samples employed in this experiment are purchased from the market. The places of origin are Chaozhou City in Guangdong Province, Jingdezhen City in Jiangxi Province, Liling City in Hunan Province, and Suzhou City in Jiangsu Province. Before we get start, the samples are cleaned, dried, and then fragmented. The four various categories of daily-use ceramic samples are excited using LIBS technology. It is worth noting that a non-painting small fragment demonstrating a flat surface and without colored glaze is selected to produce the LIBS emission spectrum. LIBS spectra of ceramic samples are separated into training sets and test sets at random. The GRNN classification model is trained using training sets, and the test sets are employed to confirm the generated classification model.

The experiment primarily consists of two aspects: first, discussing the impact of spectral data extraction on model effectiveness; second, optimizing the model's performance. To discuss the impact of spectral data extraction on model effectiveness, two spectral data inputs are proposed: the whole spectral range and various primary characteristic spectral lines of the main elements. The ceramic body's main elements include Fe, Mg, Si, Ca, Ti, K, Al, and Na. The main characteristic spectral lines are screened from the National Institute of Standards and Technology Atomic Spectra Database. Based on the LIBS spectra produced in the experiment and the screening principle of characteristic spectral lines, 28 characteristic lines of various elements are reserved (Table 1). To optimize the classification model's performance and enhance the accurate rate of recognition, the model with the set of 28 characteristic spectral lines of the primary elements of the ceramic body as the input is improved. Before modeling, the spectral data are adjusted and then the abnormal spectral data are excluded using the Mahalanobis distance to reduce the adverse effect of poor spectra on the GRNN classification model. Then, the principal component analysis is employed to further simplify the LIBS spectral data. As shown in Fig. 6, the four major factors' accumulative contribution rate to total variation accounts for more than 95%, maintaining most of the information, and achieving the purpose of simplifying the data. After finishing the GRNN model optimization, the two kinds of daily-use ceramics' average spectra from Suzhou and Chaozhou are computed, and the difference in the various elements' contents is discussed.

Results and Discussions As demonstrated in Table 2, the analyses show that the screening of valid data for the LIBS spectrum can significantly increase the modeling efficiency and the speed by about 45 times. On this basis, the spectral data are normalized, the abnormal spectra are screened out, and then the principal component analysis is employed to optimize the network's performance. As demonstrated in Figs. 4 and 5, the prediction accuracy of GRNN increases from 94.5% to 97.44% after being screened by Mahalanobis distance. As demonstrated in Fig. 7, the prediction accuracy of GRNN after principal component analysis (PCA) can reach 100%. The process is repeated and the results are averaged. The findings are summarized in Table 3, the single prediction accuracy for the second set can reach 100%, and the average prediction accuracy can reach 99.74% after normalization, the data filtering with Mahalanobis distance and principal component analysis. Figure 8 describes the difference between the two ceramics' average spectra from Suzhou and Chaozhou, the spectral line intensities of Ca, Al, K, Mg, and Si are visibly different.

Conclusions In this research, the LIBS integrated with GRNN for the classification and identification of various types of daily-use ceramics is proposed. It has gained excellent findings. Taking the whole spectral range as the input of the GRNN classification model takes longer time than taking various main characteristic spectral lines of the primary elements as the input of the GRNN classification model. The model's poor performance is attributed to data redundancy. The modeling speed is increased by 45 times after the screening of spectral lines. On this basis, spectral data are normalized, abnormal spectra are screened out using Mahalanobis distance, and then the principal component analysis is employed to optimize the network's performance. The accuracy of classification is further enhanced. On all these counts, the correct classification of daily-use ceramic from their LIBS spectra integrated with GRNN can be achieved.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; daily-use ceramic; classification; generalized regression neural network; principal component analysis