

基于 LIBS 在线分析烧结矿混合料成分及校正水分影响

高源¹, 孙兰香^{2,3,4*}, 李翔宇¹, 解鸽^{2,3,4,5}, 辛勇^{2,3,4}¹沈阳理工大学自动化与电气工程学院, 辽宁 沈阳 110159;²中国科学院沈阳自动化研究所机器人学国家重点实验室, 辽宁 沈阳 110016;³中国科学院网络化控制系统重点实验室, 辽宁 沈阳 110016;⁴中国科学院机器人与智能制造创新研究院, 辽宁 沈阳 110169;⁵中国科学院大学, 北京 100049

摘要 激光诱导击穿光谱(LIBS)技术以其在线、原位、实时、多元素分析等特点,被应用于烧结矿混合料成分的快速检测。在工业现场中,经过配比后的烧结矿混合料含有一定的水分。笔者通过配制不同含水量的烧结矿混合料样本,研究了混合料中的含水量与光谱强度之间的关系,建立了烧结矿中 Fe、Ca、Si、Mg 等 4 种元素的定量分析模型,结果发现含水量对结果的稳定性和准确性都产生了严重影响。在此基础上,笔者提出了一种基于谱线强度相关性匹配的光谱标准化(SICMS)方法,对不同水分区间下的光谱进行修正,将其转换到标准水分区间内的光谱。实验结果表明:样本中的含水量与光谱强度均值之间存在一种线性关系,可以用光谱平均值间接地表示含水量;采用所提光谱标准化方法对不同水分下的光谱进行修正,可以明显提高定量分析结果的稳定性和准确性。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 水分; 光谱强度均值; 定量分析; 光谱标准化

中图分类号 O657.31

文献标志码 A

DOI: 10.3788/CJL221270

1 引言

钢铁是我国国民经济的支柱产业。目前我国高炉炼铁中 70% 以上的炉料为烧结矿,成分稳定的烧结矿是保障冶炼效率和质量的重要环节^[1]。现阶段对烧结矿进行成分分析的步骤是:先离线采样,经过复杂的制样后采用化学滴定^[2]或 X 射线荧光光谱分析法对烧结矿进行成分测定^[3-4]。此外,还有人采用中子活化技术实现了烧结矿成分的在线测量^[5-6],但由于该技术具有一定的放射性,不能广泛应用。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术具有实时、在线、原位、无辐射污染、全元素分析的特点,目前已在诸多领域得到应用^[7-11]。LIBS 测试原理如下:聚焦的脉冲激光束直接对准样品,样品表面材料在高温下烧蚀产生等离子体,在等离子体冷却过程中,处于激发态的原子和离子跃迁到基态,释放出特征频率的光子,此即为特征元素的发射谱线,通过分析谱线的波长位置和强度便可实现样品的定性或定量分析^[12]。

LIBS 技术已在烧结矿上取得了部分应用,如: Yang 课题组^[13-14]利用 LIBS 结合随机森林回归方法测定了烧结矿的酸碱度,并基于主成分分析(PCA)和变量重要性方法使随机森林模型的预测精度进一步提

升;陈雨娟等^[15]采用 LIBS 结合神经网络对烧结矿中的 Si 元素进行了定量分析,分析结果的相对误差为 1.42%;Ding 等^[16]采用 LIBS 结合核极限学习机(K-ELM)对烧结矿中的全铁含量和碱度进行了分析,所建模型的相关系数达到了 0.9 以上,且均方根误差相对较低,能够快速实现烧结矿中全铁含量和碱度的定量分析。

烧结矿混合料本身含有一定水分,水分的高低会影响 LIBS 光谱的强度和稳定性。目前,国内外主要对土壤、煤和岩屑等样品中含水量的影响进行了研究,尚未见有人研究烧结矿混合料中含水量的影响。鲁翠萍等^[17]研究了土壤中的含水量对激光诱导等离子体温度、谱线强度和稳定性的影响;李娉等^[18]研究了煤粉中的含水量对 LIBS 定量分析的影响;贾军伟等^[19]研究了含水量对岩屑激光诱导等离子体特性的影响,并通过自由定标法建立了各含水量下样品浓度与参考水分下样品浓度的关系,进而基于这一关系对水分的影响进行了修正。

笔者配制了不同含水量(质量分数,下同)的烧结矿混合料样本,探究了含水量对定量分析烧结矿中 Fe、Ca、Si、Mg 等 4 种元素含量准确性的影响,并提出了一种通过光谱标准化降低水分影响的校正方

收稿日期: 2022-09-23; 修回日期: 2022-10-14; 录用日期: 2022-10-31; 网络首发日期: 2022-11-21

基金项目: 国家自然科学基金(62173321)、中国科学院区域服务网络计划项目(KFJ-STQ-QYZD-2021-19-002)

通信作者: *sunlanxiang@sia.cn

法。采用该方法对不同含水量下的光谱进行修正可以提高含水量变化下的光谱稳定性和定量分析的准确性。

2 实验

2.1 实验系统

图 1 为实验系统示意图。等离子体激发光源为 Nd:YAG 脉冲激光器,激光波长为 1064 nm,脉冲能量为 100 mJ,脉冲频率为 3 Hz。激光脉冲经过焦距为 750 mm 的会聚透镜后在样品表面激发出等离子体。光谱仪波长范围为 227~784 nm,分辨率在 0.1~0.2 nm 之间。

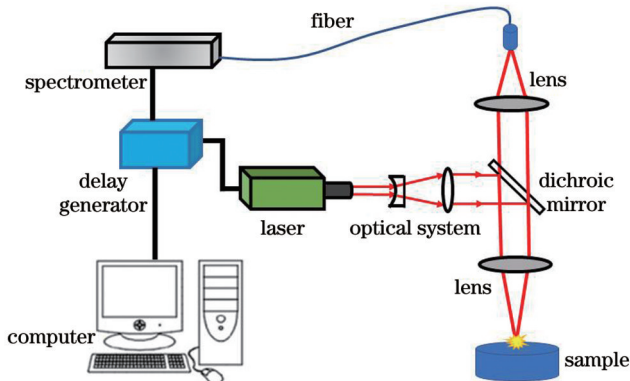


图 1 系统原理图

Fig. 1 Schematic of the system

2.2 样本制备与光谱数据采集

实验选用某钢厂提供的 92 个烧结矿混合料样本,样本在生产现场的配料过程中经过了破碎筛分处理,以含有大约 7% (质量分数) 水分的粉状为主,类似于土壤状态,其中大颗粒的粒径在 4~8 mm 之间,但这种大颗粒的比例很小,90% 以上是粒径小于 3 mm 的颗粒,如图 2 所示。样本中 Fe、Ca、Si、Mg 等 4 种主要元素的质量分数范围分别为 47.41%~60.476%、1.43%~9.848%、4.29%~5.22%、0.457%~2.265%。混合料的含水量一般在 6%~7% 之间。样本在从生产现场到实验室的运输途中会有一定的水分蒸发,所以在进行光谱采集之前,先将所有样本中水的质量



图 2 烧结矿混合料样本图

Fig. 2 Sample of sinter mixture

分数控制到 8% 左右。利用水分仪测量含水量。

实验时,将样品倒入托盘中,由电机带动托盘旋转,使激光每次打在不同的位置。在数据采集过程中,最初谱线强度均值在 20 左右;随着托盘转动,样品表面的水分逐渐蒸发,谱线强度逐渐升高,直至谱线强度均值升至 110 左右停止采集数据。每采集 200 张光谱自动生成一张平均谱,最终,每个样本得到 10 张在不同含水量下的平均谱。测量时间大约为 12 min。实验中一共使用了三台光谱仪,每台光谱仪获得的光谱维数是 2048 维,三台光谱仪叠加并去掉重叠部分后每张平均谱包含 6133 维数据。

3 建模及含水量校正方法

3.1 定量分析模型

采用包裹式算法以岭回归为基模型进行特征筛选,将筛选后的最优子集放入偏最小二乘(PLS)模型中进行定量分析,具体方法描述参见文献[20]。步骤概括如下:

- 1) 获取样品的光谱数据,确定数据维数;
- 2) 对光谱数据进行全谱和归一化并划分训练集、验证集和测试集;
- 3) 以训练集光谱数据作为输入,以已知元素的质量分数作为输出,训练岭回归模型;
- 4) 根据岭回归模型的系数绝对值进行排序,删除最小的系数绝对值所对应的特征,得到新的特征子集;
- 5) 将得到的新特征子集放入岭回归模型中进行留一交叉验证,得到交叉验证的均方根误差(RMSECV);
- 6) 重复步骤 3)~5),直至新的特征子集中的特征数全部删减完,然后在每一轮训练得到的 RMSECV 结果中选取最小的 RMSECV,用于确定最优的特征子集;
- 7) 将最优特征子集放入 PLS 模型中进行回归,获得最终的定量分析模型;
- 8) 在测试集上验证定量分析模型。

3.2 与谱线强度相关的光谱标准化方法

为了校正含水量对定量分析的影响,采用与谱线强度相关的光谱标准化(SICMS)方法,把标准水分区间外的光谱标准化到标准水分区间内,从而修正由水分不同导致的光谱差异。定义样本在标准水分区间内的光谱为标准光谱,剩余光谱均作为该样本下的非标准光谱。在训练集中选择部分样本,以每个样本下的非标准光谱作为模型输入,以标准光谱作为模型输出,建立光谱标准化模型。

SICMS 的核心思想是:根据非标准光谱谱线和标准光谱谱线之间相关系数的绝对值 $|\theta_{i,j}|$ 的大小,选择符合条件的非标准光谱谱线,拟合标准光谱中的每一维谱线。即,对于标准光谱中的每一维 $\mathbf{Y}(:, i)$,在非

标准光谱中可选出符合条件的 $\mathbf{X}(:, j_1), \dots, \mathbf{X}(:, j_m)$ 共 m 条谱线参与拟合。为了防止过拟合,采用 PLS 方法进行回归。回归模型为

$$\mathbf{Y}(:, i) = \beta_{1,i} \mathbf{X}(:, j_1) + \dots + \beta_{m,i} \mathbf{X}(:, j_m), \quad (1)$$

式中: \mathbf{Y} 为标准光谱矩阵; $\mathbf{Y}(:, i)$ 为标准光谱矩阵中第 i 维待拟合的目标谱线; \mathbf{X} 为非标准光谱矩阵; $\mathbf{X}(:, j_1), \dots, \mathbf{X}(:, j_m)$ 为非标准光谱矩阵中参与拟合的 m 维谱线; $\beta_{m,i}$ 为参与拟合的每一维谱线对应的回归系数。

提取参与拟合的每一维非标准光谱谱线对应的回归系数,并将其对应填入这 m 维谱线在非标准光谱矩阵中的索引位置,在剩余未参与拟合的谱线索引位置填入 0,组成向量 $\alpha_i = (\beta_{1,i}, \dots, 0, \dots, \beta_{m,i}, \dots)^\top$,将 α_i 组成变换矩阵 $\mathbf{F} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_{6133})$,此即为最终的光谱传递矩阵。将非标准光谱矩阵 \mathbf{X} 与 \mathbf{F} 相乘,即可实现非标准光谱到标准光谱的转换。

具体方法如下:

1) 计算标准光谱矩阵中的每一维谱线 $\mathbf{Y}(:, i)$ 与非标准光谱矩阵中的每一维谱线 $\mathbf{X}(:, j)$ 之间的相关系数 $\theta_{i,j}$;

2) 将相关系数的绝对值 $|\theta_{i,j}|$ 由大到小进行排序,提取与 $|\theta_{i,j}|$ 相对应的前 m 维非标准光谱谱线 $\mathbf{X}(:, j_1), \dots, \mathbf{X}(:, j_m)$ 作为步骤 3) 中参与拟合 $\mathbf{Y}(:, i)$ 的谱线,并保存这 m 维谱线在非标准光谱矩阵中的索引;

3) 计算 $\mathbf{Y}(:, i)$ 与 $\mathbf{X}(:, j_1), \dots, \mathbf{X}(:, j_m)$ 之间的回归系数 $\beta_{1,i}, \dots, \beta_{m,i}$;

4) 根据步骤 2) 中保存的索引位置将 $\beta_{1,i}, \dots, \beta_{m,i}$ 按列排列,没有参与拟合的谱线索引位置填入 0,组成向量 $\alpha_i = (\beta_{1,i}, \dots, 0, \dots, \beta_{m,i}, \dots)^\top$;

5) 将 α_i 组成变换矩阵 \mathbf{F} , 即 $\mathbf{F} = (\alpha_1, \alpha_2, \dots, \alpha_i, \dots, \alpha_{6133})$;

6) 将非标准光谱矩阵 \mathbf{X} 与变换矩阵 \mathbf{F} 相乘,即 $\mathbf{Y} = \mathbf{X} \cdot \mathbf{F}$,实现从非标准光谱到标准光谱的转换。

4 结果与讨论

4.1 水分对光谱强度的影响

为了探究水分对光谱强度的影响,根据 Fe 元素含量的范围,从低、中、高三个质量分数区间各抽取一个样本,用水分仪测量其含水量,再采集样本的 LIBS 光谱,每个样本采集 200 个光谱并取平均值(此过程中光谱采集数量不宜过多,过多会导致样本表面变干,水分发生较大变化)。光谱采集完成后,将物料放在烘干机中于 100 °C 下烘干 3 min,然后取出混匀,用水分仪测量其含水量,再采集 LIBS 光谱。每个样本进行 4 次烘干,得到 5 个不同含水量(2%~8%)下的

LIBS 光谱,获得光谱强度均值与含水量的关系图,如图 3 所示。

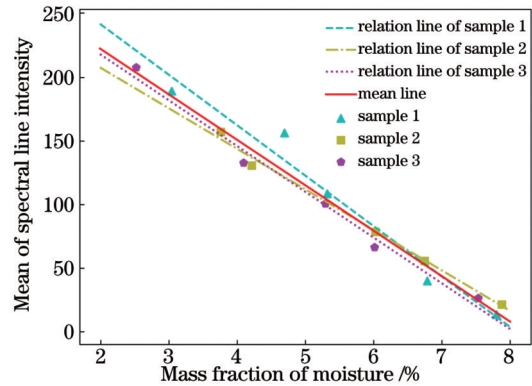


图3 光谱强度均值与含水量的关系图

Fig. 3 Relationship between mean spectral lines intensity and moisture mass fraction

由图 3 可以看出,三个样本的含水量与光谱强度均值皆呈线性关系,且三个样本的关系线非常接近。因此,可以用三个样本整体数据的回归线(实线)表示样本的含水量与光谱强度均值之间的关系。

根据三个样本整体数据的回归线反推出含水量为 6%~7% 的样品的光谱强度均值,再将生产现场样品的光谱强度均值作为参考,最终确定取每个样本下光谱强度均值在 50~70 之间的光谱进行平均,将生成的平均谱作为该样本的标准光谱,而强度均值在 50~70 之外的光谱均作为该样本下的非标准光谱。

在实际测量中,由于激光击打的是样本表面,随着样本表面暴露时间的延长,表面会逐渐变干。由图 3 所示的光谱强度与含水量的关系可知,无须直接测量样本表面的水分,可以根据光谱强度均值间接得到样本表面的含水量。在光谱标准化过程中,采用 SICMS 方法将标准水分区间外的光谱标准化到标准水分区间内,从而修正由水分不同导致的光谱差异。

4.2 水分对定量分析准确性的影响

在建立定量分析模型时,将 92 个烧结矿原料样本划分为训练集、验证集和测试集。其中,训练集包含 65 个样本,验证集包含 11 个样本,测试集包含 16 个样本。训练集用于训练模型,验证集用于优化模型参数,测试集用于测试模型表现,整个过程中使用每个样本下的标准光谱参与建模。4 种元素在优化模型参数后的定量分析结果如图 4 所示(RMSEP: 预测均方根误差)。

将测试集中 16 个样本的非标准光谱放入上述建好的 4 种元素定量分析模型中,并在结果图中给出每个样本下多张非标准光谱预测值的误差棒(标准偏差),如图 5 所示,观察水分对定量分析预测结果的影响。

图 5(a)~(d)中的方形点为测试集中每个样本下标准光谱的预测值,圆点为每个样本下非标准光谱预

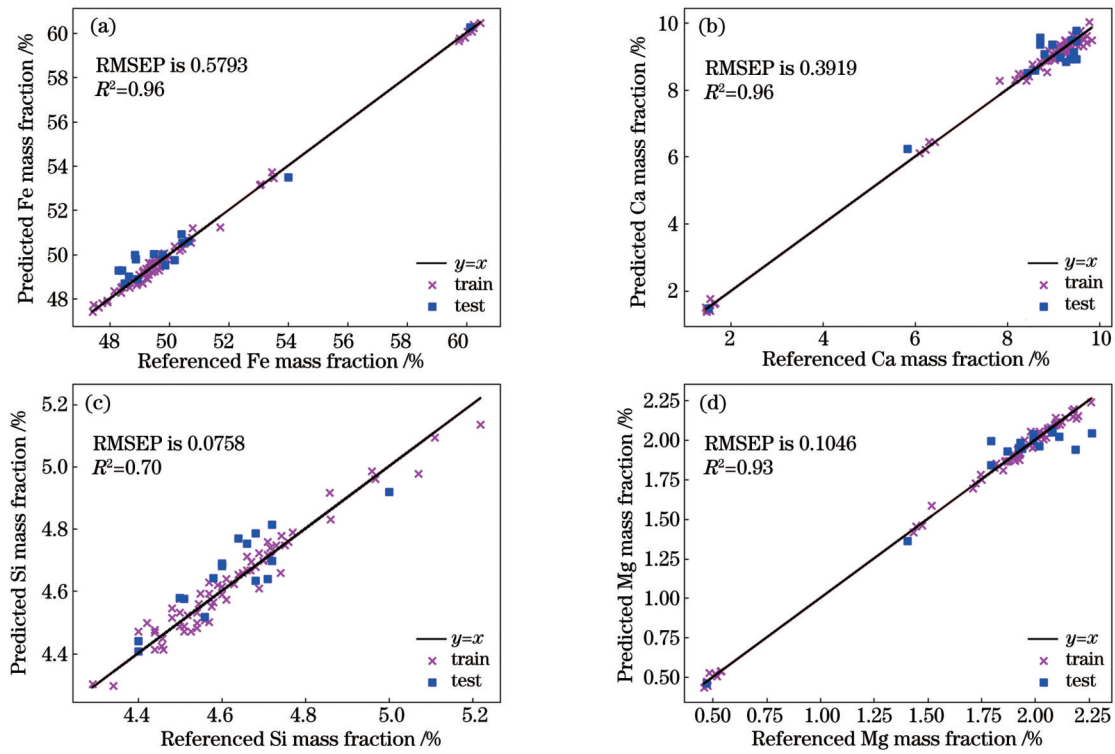


图 4 4 种元素的定量分析图。(a) Fe 元素的定量分析图；(b) Ca 元素的定量分析图；(c) Si 元素的定量分析图；(d) Mg 元素的定量分析图

Fig. 4 Quantitative analysis of four elements. (a) Quantitative analysis diagram of element Fe; (b) quantitative analysis diagram of element Ca; (c) quantitative analysis diagram of element Si; (d) quantitative analysis diagram of element Mg

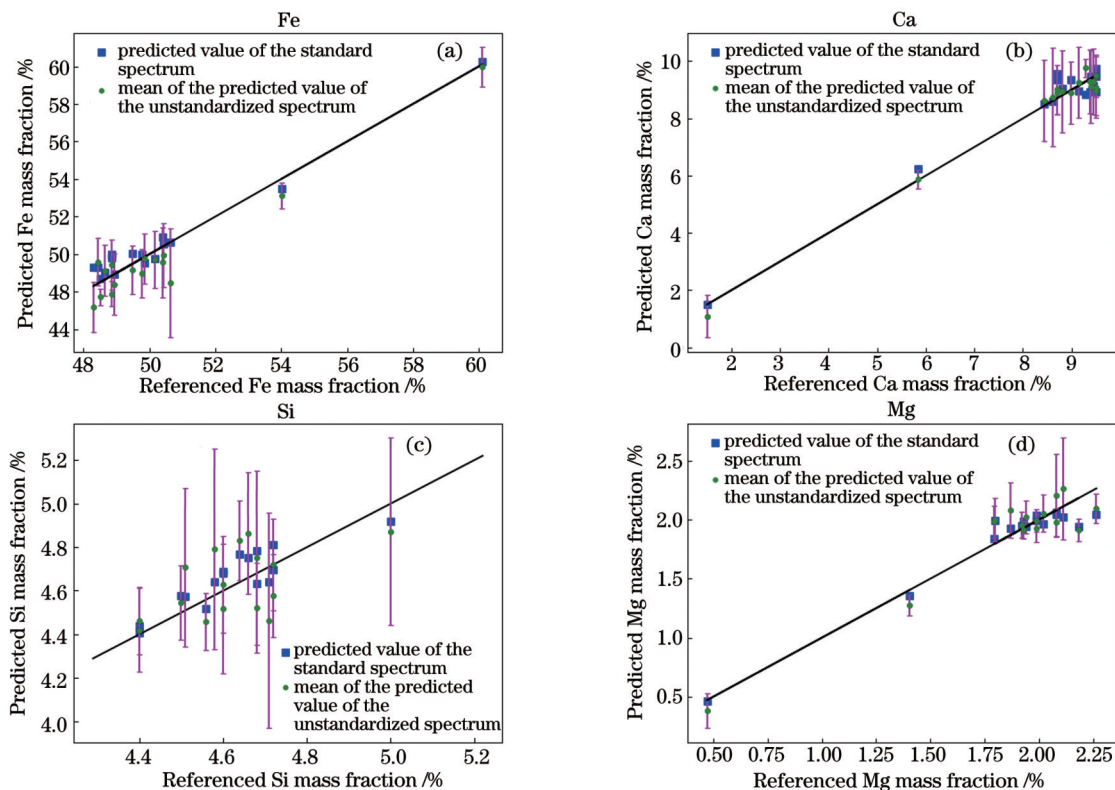


图 5 光谱标准化前 4 种元素含量预测值的 errorbar 图。(a) Fe 元素含量预测值的 errorbar 图；(b) Ca 元素含量预测值的 errorbar 图；(c) Si 元素含量预测值的 errorbar 图；(d) Mg 元素含量预测值的 errorbar 图

Fig. 5 Errorbar graphs of predicted mass fraction of four elements before spectral standardization. (a) Errorbar diagram of element Fe predicted mass fraction; (b) errorbar diagram of element Ca predicted mass fraction; (c) errorbar diagram of element Si predicted mass fraction; (d) errorbar diagram of element Mg predicted mass fraction

测值的均值。由图 5 可见,在未进行光谱标准化时,4 种元素的定量分析结果在标准水分区间和非标准水分区间的测量结果相差较大,且模型预测的 4 种元素含量结果的误差棒也较大。由此可知,样本中的水分不仅会影响定量分析结果的准确性,还会对测量结果的稳定性产生影响。

4.3 SICMS 光谱标准化方法校正水分对定量分析准确性的影响

为了校正水分对定量分析准确性的影响,从训练集中选取部分样本,以每个样本下的非标准光谱作为输入,以标准光谱作为输出,建立光谱标准化模型。建模时,先将输入、输出光谱进行全谱和归一化处理,使其在同一尺度变换下进行光谱标准化。

在 SICMS 光谱标准化方法中,建模样本的数量、参与拟合的谱线维数和主成分数这三个参数对光谱标准化模型的精度有着十分重要的影响,尤其是谱线维数这一参数。在 3.2 节中已提到,SICMS 光谱标准化方法是将标准光谱矩阵 \mathbf{Y} 中的每一维谱线强度与非标准光谱矩阵 \mathbf{X} 中的每一维谱线强度之间的相关系数的绝对值 $|\theta_{i,j}|$ 由大到小进行排序,提取与 $|\theta_{i,j}|$ 相对应的前 m 维非标准光谱谱线参与拟合。因此,选取的谱线维数过少,会导致拟合精度不够;而选取的谱线维数过多,就会导致过度拟合。

实验中,设建模样本数量分别为 22、28、34、43、49,参与拟合的谱线维数分别为 150、200、250、300、500、1000,主成分数分别为 5、6、7、8、9。评判指标为均方根误差(RMSE,在公式中将其记为 f_{RMSE}),其表达式为

$$f_{\text{RMSE}} = \sqrt{\frac{1}{s} \sum_{k=1}^h \sum_{t=1}^l (\hat{y}_{k,t} - y_k)^2}, \quad (2)$$

式中: $\hat{y}_{k,t}$ 是验证集第 k 个样本的第 t 张非标准光谱在标准化后的预测值; y_k 是验证集中第 k 个样本的标准光谱的预测值; t 为验证集中第 i 个样本的非标准光谱的数量; k 为验证集中的样本数; s 为验证集下所有非标准光谱的数量。

先固定参与拟合的谱线维数为 200 维,主成分数为 6,探究建模样本数量与 RMSE 之间的对应关系。如图 6 所示,当建模样本数量取 43 时,各元素含量预测值对应的 RMSE 最小。然后固定建模样本数量为 43,参与拟合的谱线维数为 200,探究主成分数与 RMSE 之间的关系。如图 7 所示:当主成分数取 6 时,各元素含量预测值对应的 RMSE 最小。再取建模样本数为 43,主成分数为 6,探究参与拟合的谱线维数与 RMSE 之间的关系。如图 8 所示,当参与拟合的谱线维数为 200 时,对应的各元素含量预测值的 RMSE 最小。

取以上三个参数的最优值建立光谱标准化模型,对测试集中所有样本的非标准光谱进行标准化。图 9(a)所示为同一样本下未进行标准化的光谱与标

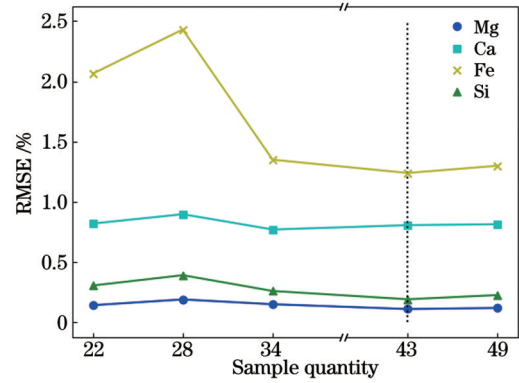


图 6 不同样本数量对应的各元素含量预测值的 RMSE
Fig. 6 RMSE of the predicted each element content corresponding to different sample quantities

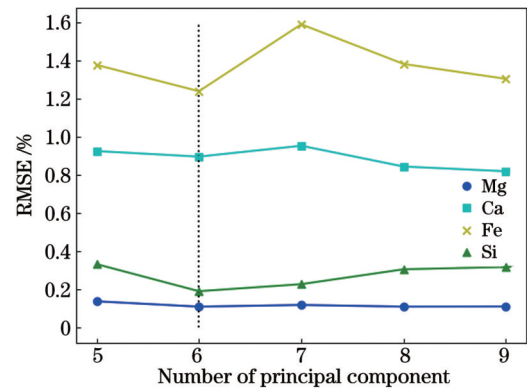


图 7 不同主成分数对应的各元素含量预测值的 RMSE
Fig. 7 RMSE of predicted each element content corresponding to different number of principal components

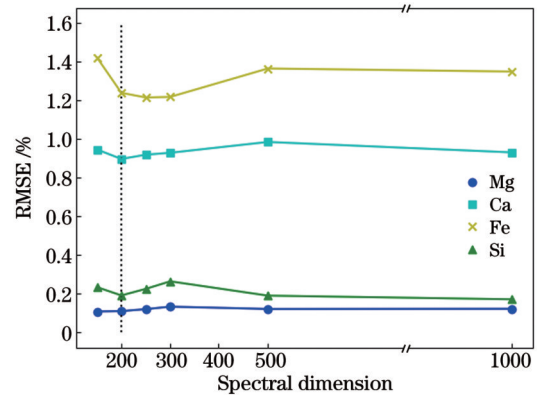


图 8 不同谱线维数对应的各元素含量预测值的 RMSE
Fig. 8 RMSE of predicted each element content corresponding to different spectral dimensions

准光谱的对比图,图 9(b)所示为同一样本下进行标准化的光谱与标准光谱的对比图。可见,对未标准化光谱进行光谱标准化后,其与标准光谱之间的谱线强度差异明显减小。

将进行标准化后的光谱放入 4 种元素的定量分析模型中进行预测,测试集中 16 个样本标准化前后 4 种元素质量分数预测结果的相对标准偏差(RSD)对比如图 10 所示,各元素质量分数的预测结果如图 11 所示。

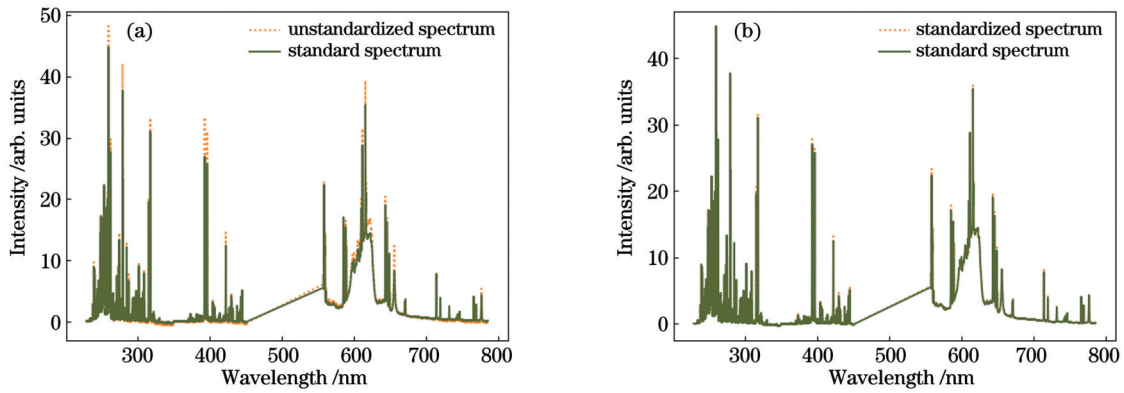


图9 标准光谱与标准化前后光谱的对比图。(a)标准光谱与未标准化光谱的对比图;(b)标准光谱与标准化光谱的对比图
Fig. 9 Comparison between standard spectrum and the spectrum with or without standardization. (a) Comparison between standard spectrum and unstandardized spectrum; (b) comparison between standard spectrum and standardized spectrum

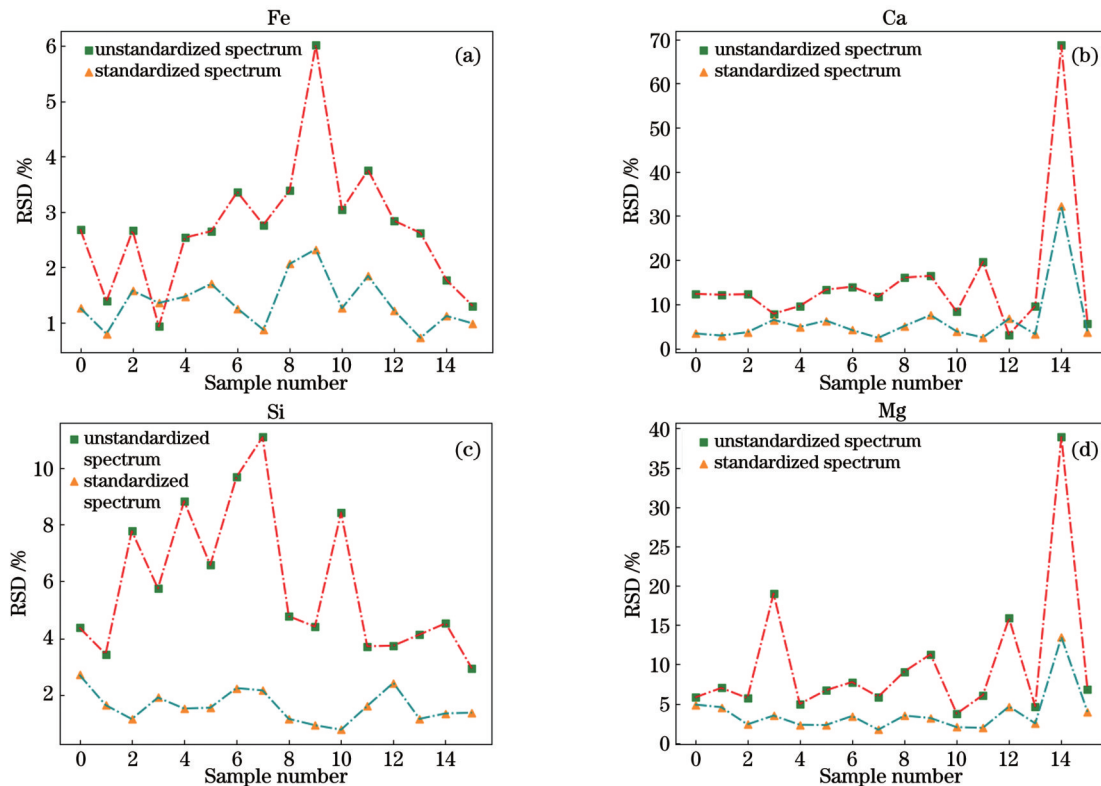


图10 4种元素质量分数预测值的RSD
Fig. 10 RSD of predicted mass fraction of four elements

由图10可见,对标准化后的光谱进行定量分析,Fe、Ca、Si、Mg等4种元素的定量分析结果的RSD普遍下降了50%以上(与未标准化光谱的定量分析结果相比),部分样本下降得更多,例如9号样本中Fe元素预测结果的RSD从6.01%下降到2.32%,10号样本中Si元素预测结果的RSD从8.42%下降到0.81%。将图11所示结果与图5标准化前的结果进行对比可以看出,经过标准化后的4种元素质量分数预测值的误差棒明显缩短,而且,除了图10(c)中个别异常样本点之外,图中的方形点和圆点之间的距离明显减小,说明光谱标准化可以显著减小水分对预测结果准确性的影响。

5 结 论

烧结矿混合料中含有的水分会对LIBS光谱造成干扰,进而影响定量分析的准确性。笔者研究了烧结矿混合料中的水分与光谱强度之间的关系,发现光谱强度均值与含水量呈线性关系,因此可以用光谱强度均值间接表示含水量。水分含量的波动会导致定量分析结果存在较大偏差,为了校正含水量的影响,笔者提出了光谱标准化方法,基于该光谱标准化方法对不同含水量下的光谱进行校正,将光谱标准化到标准含水量下的光谱。结果表明,对标准化后的光谱进行定量分析,预测结果的RSD相比标准化之前测量结果的

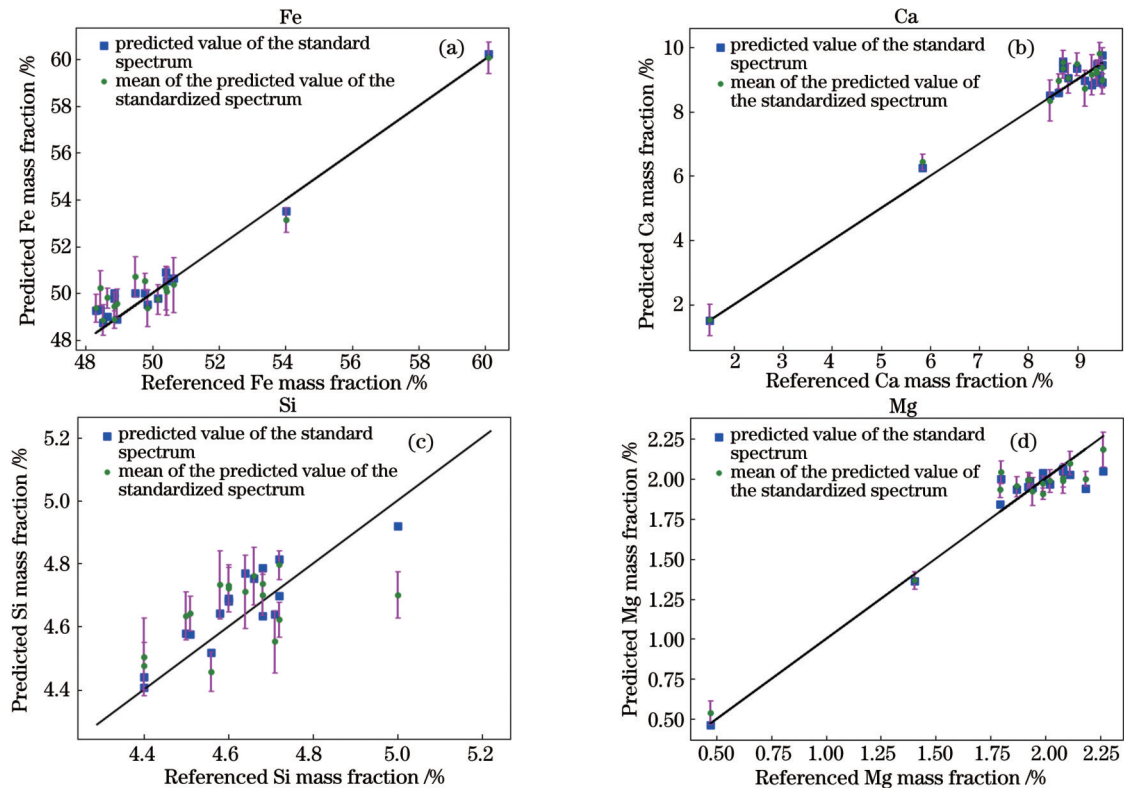


图 11 光谱标准化后 4 种元素质量分数的 errorbar 图

Fig. 11 Errorbar graphs of predicted mass fraction of four elements after spectral standardization

RSD 降低了 50% 以上, 准确性也明显提高。所提光谱标准化方法不仅适用于校正烧结矿混料中水分的影响, 而且对于其他类型应用目标中水分影响的校正也具有参考价值。

参 考 文 献

- [1] 牛乐乐, 刘建建, 张建良, 等. 铁矿粉矿物组成对烧结矿冶金性能的影响[J]. 钢铁, 2019, 54(9): 27-32, 38.
- [2] Chattopadhyay P, Datta P, Jouhari A K. Analysis of sintered products of iron ore fines by flame atomic absorption spectrometry using a matrix modifier[J]. Fresenius' Journal of Analytical Chemistry, 2001, 369(5): 407-411.
- [3] Subrahmanyam V V V, Krishnaiah K S R, Srivastava Y P. Application of X-ray fluorescence spectrometry in process control in sinter plants[J]. X-Ray Spectrometry, 1991, 20(4): 199-201.
- [4] Tang W D, Yang S T, Cheng G, et al. Effect of MgO in sinter and primary-slag on smelting mechanism of chromium-bearing vanadium titanomagnetite[J]. Steel Research International, 2018, 89(11): 1800226.
- [5] Zhao L, Xu X, Lu J B, et al. Optimization of PGNAA device and algorithm for testing basicity index of sinter mixture[J]. Nuclear Science and Techniques, 2021, 32(1): 6.
- [6] Wasim M, Tariq A, Shafique M A, et al. Characterization and differentiation of iron ores using X-ray diffractometry, k_0 instrumental neutron activation analysis and inductively coupled plasma optical emission spectrometry[J]. Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry, 2020, 323(1): 179-187.
- [7] 沈桂华, 李华昌, 史焯弘. 激光诱导击穿光谱发展现状[J]. 冶金分析, 2016, 36(5): 16-25.
- [8] Shen G H, Li H C, Shi Y H. Progress in laser induced breakdown spectroscopy[J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(5): 16-25.
- [9] Guo L B, Zhang D, Sun L X, et al. Development in the application of laser-induced breakdown spectroscopy in recent years: a review[J]. Frontiers of Physics, 2021, 16(2): 22500.
- [10] 尚栋, 孙兰香, 齐立峰, 等. 基于循环变量筛选非线性偏最小二乘的 LIBS 铁矿浆定量分析[J]. 中国激光, 2021, 48(21): 2111001.
- [11] Shang D, Sun L X, Qi L F, et al. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy iron ore slurry based on cyclic variable filtering and nonlinear partial least squares[J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48(21): 2111001.
- [12] 李铸, 张庆永, 孔令华, 等. 基于激光诱导击穿光谱与随机森林识别 GCr15 钢的硬度[J]. 中国激光, 2022, 49(9): 0911002.
- [13] Li Z, Zhang Q Y, Kong L H, et al. Hardness characterization of GCr15 steel based on laser-induced breakdown spectroscopy and random forest[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(9): 0911002.
- [14] 施沈城, 胡梦云, 张青山, 等. 等离子体光栅诱导击穿光谱检测土壤重金属元素[J]. 中国激光, 2022, 49(13): 1311002.
- [15] Shi S C, Hu M Y, Zhang Q S, et al. Plasma grating induced breakdown spectroscopic detection of heavy metal elements in soil [J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(13): 1311002.
- [16] 李祥友, 刘可, 周冉, 等. 激光诱导击穿光谱技术及应用综述[J]. 中国激光, 2022, 49(12): 1202003.
- [17] Li X Y, Liu K, Zhou R, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy and its application[J]. Chinese Journal of Lasers, 2022, 49(12): 1202003.
- [18] 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): 2042-2049.
- [19] Yang G, Han X, Wang C H, et al. The basicity analysis of sintered ore using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with random forest regression (RFR) [J]. Analytical Methods, 2017, 9(36): 5365-5370.
- [20] 陈雨娟, 丁宇, 朱绍农, 等. 神经网络与激光诱导击穿光谱技术结合的烧结矿中硅元素定量分析方法探究[J]. 冶金分析, 2021,

- 41(1): 24-29.
Chen Y J, Ding Y, Zhu S N, et al. Study on quantitative analysis method of silicon in sinter based on neural network and laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Metallurgical Analysis, 2021, 41(1): 24-29.
- [16] Ding Y, Yan F, Yang G, et al. Quantitative analysis of sinters using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with kernel-based extreme learning machine (K-ELM) [J]. Analytical Methods, 2018, 10(9): 1074-1079.
- [17] 鲁翠萍, 刘文清, 赵南京, 等. 湿度对激光诱导土壤等离子体特性的影响[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(11): 2885-2888.
Lu C P, Liu W Q, Zhao N J, et al. Influence of humidity on characteristic of laser-induced soil plasmas[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(11): 2885-2888.
- [18] 李娉, 陆继东, 谢承利, 等. 水分对激光诱导煤粉等离子体特性的影响[J]. 中国激光, 2009, 36(4): 828-832.
Li P, Lu J D, Xie C L, et al. Influence of moisture on plasma characters of laser-induced pulverized coal[J]. Chinese Journal of Lasers, 2009, 36(4): 828-832.
- [19] 贾军伟, 余明军, 付洪波, 等. 水分含量对激光诱导岩屑等离子体特性的影响[J]. 光子学报, 2018, 47(8): 0847004.
Jia J W, She M J, Fu H B, et al. Effect of moisture content on laser-induced rock cuttings plasma properties[J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(8): 0847004.
- [20] Wang G D, Sun L X, Wang W, et al. A feature selection method combined with ridge regression and recursive feature elimination in quantitative analysis of laser induced breakdown spectroscopy[J]. Plasma Science and Technology, 2020, 22(7): 16-25.

On-Line Analysis of Sinter Mixture Composition and Correction of Moisture Influence Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Gao Yuan¹, Sun Lanxiang^{2,3,4*}, Li Xiangyu¹, Xie Ge^{2,3,4,5}, Xin Yong^{2,3,4}

¹School of Automation and Electrical Engineering, Shenyang Ligong University, Shenyang 110159, Liaoning, China;

²State Key Laboratory of Robotics, Shenyang Institute of Automation, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China;

³Key Laboratory of Networked Control Systems, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110016, Liaoning, China;

⁴Institutes for Robotics and Intelligent Manufacturing, Chinese Academy of Sciences, Shenyang 110169, Liaoning, China;

⁵University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China

Abstract

Objective The steel industry is an important economic pillar of China. At present, sinter accounts for more than 70% of blast furnace iron-making charge. Maintaining the stability of each component of sinter is important to ensure smelting efficiency and quality. Presently, sinter composition analysis generally adopts off-line sampling, and then adopts chemical titration or X-ray fluorescence spectrometry to determine the complex samples after preparation. Some use neutron activation technology to perform online measurement, but because of radioactivity, they are not widely used. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) has been widely used in many fields owing to its advantages of real-time, online, *in situ*, no radiation contamination, and total element analysis. In the production process of sinter, the mixture contains a certain amount of moisture, and the level of moisture affects the intensity and stability of the LIBS spectrum. Studies on the influence of the sample moisture mainly focus on soil, coal, rock debris, etc.; however, studies on the influence of the sinter mixture moisture have not been reported. In this study, the influence of moisture on the quantitative analysis accuracy of Fe, Ca, Si and Mg mass fraction in sinter is discussed by configuring sintered mixture samples with different moisture contents, and a correction method to reduce the influence of the moisture content by spectral standardization is proposed. The spectral stability and quantitative analysis accuracy are improved by correcting the spectral differences under different moisture contents.

Methods The moisture content in sinter has considerable influence on the strength of the LIBS spectrum as well as the accuracy and stability of the prediction of the quantitative analysis model. In the experiment, the spectral features were screened using the wrapping algorithm in combination with the ridge regression model, and the optimal subset selected was placed in the partial least squares (PLS) model to establish a quantitative analysis model. Further, a spectrum standardization method is proposed based on the spectral line intensity correlation matching to calculate the intensity correlation of each dimension spectral line between standard and unstandardized spectrum matrices. The absolute of the correlation was sorted in descending order. The former *m*-dimensional unstandardized spectral lines corresponding to the sorted absolute were extracted to fit the standard spectral lines. Thus, the spectral difference caused by the different moisture contents is corrected, and the influence of moisture content on the quantitative analysis is corrected.

Results and Discussions By evaluating the relationship between the moisture content and mean value of the spectral intensity, the average spectrum with the mean intensity value between 50 and 70 under each sample was finally determined as standard spectrum under the sample, and the spectrum with the mean intensity value out of 50 to 70 was regarded as unstandardized spectrum under the sample. The standard spectrum in the training set was used to establish the quantitative analysis model of the four elements; the standard and unstandardized spectra in the test set were predicted separately. It was deduced that the measurement results of the two were far from each other, and the error bars of the results of the four elements predicted by the model were large (Fig. 4, Fig. 5). The

SICMS spectrum standardization model was established under the optimal parameters, and the unstandardized spectrum under each sample in the test set was standardized. The difference in the spectral line intensity between the unstandardized and standard spectra was significantly reduced. After the quantitative analysis of the standardized spectra, it was deduced that relative standard deviation (RSD) of the quantitative analysis results of Fe, Ca, Si, and Mg generally decreased by more than half. For example, the RSD of Fe in sample No. 9 decreased from 6.01% to 2.32%, and the RSD of Si in sample No. 10 decreased from 8.42% to 0.81% (Fig. 10). Additionally, the error bar of the mass fraction prediction value was significantly shortened, and the distance between the square and circular points in the Fig. 11 was significantly reduced.

Conclusions To overcome the problem that moisture in the sintered mixture will affect the intensity of the LIBS spectrum and the accuracy and stability of the quantitative analysis, the relationship between water content and spectral intensity of the sintered mixture was first studied. It was deduced that the mean spectral intensity had a linear relationship with moisture content, and the mean spectral intensity could be used to indirectly characterize the moisture. A quantitative analysis model was then established, and an SICMS spectral standardization method was proposed to correct the effect of moisture. The results showed that compared with the measurement results before standardization, the RSD of the standardized spectrum was reduced by more than half, and the accuracy was also significantly improved. The SICMS spectral standardization method is not only suitable for the correction of the moisture effect of the sintered mixture, but also has reference significance for the correction of the moisture effect in other types of targets.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; moisture; mean spectral intensity; quantitative analysis; spectral standardization