

# 激光诱导击穿光谱结合人工神经网络测定地质标样中的铁含量

胡 杨, 李子涵, 吕 涛

中国地质大学(武汉)数学与物理学院, 湖北 武汉 430074

**摘要** 运用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术得到了美国地质勘探局(USGS)系列地质标样的等离子体发射光谱。使用人工神经网络测定了不同地质标样的铁元素含量,测得 BCR-1G、BHVO-2G、BIR-1G、GSD-1G、GSE-1G 标样的铁元素含量与标准含量的相对误差分别为 1.86%、5.73%、0.27%、3.86%、2.63%,表明 LIBS 结合人工神经网络可以很好地测定 USGS 系列地质标样的铁元素含量。

**关键词** 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 人工神经网络; 地质标样

**中图分类号** O433.1; TN247 **文献标识码** A

**doi:** 10.3788/LOP54.053003

## Quantitative Measurement of Iron Content in Geological Standard Samples by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy Combined with Artificial Neural Network

Hu Yang, Li Zihan, Lü Tao

*School of Mathematics and Physics, China University of Geosciences (Wuhan), Wuhan, Hubei 430074, China*

**Abstract** By using the laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique, the plasma emission spectra of the series of geological standard samples from United States Geological Survey (USGS) are obtained. By using the artificial neural network, the content of Fe in different USGS geological standard samples is measured. The relative error between the measured content and standard content of BCR-1G, BHVO-2G, BIR-1G, GSD-1G, and GSE-1G is 1.86%, 5.73%, 0.27%, 3.86% and 2.63%, respectively, which shows that LIBS combined with artificial neural network can measure the Fe content well in the series of geological standard samples from USGS.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; artificial neural network; geological standard sample

**OCIS codes** 300.6365; 070.4790; 140.3440

### 1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是 20 世纪 60 年代兴起的一种元素分析技术,该技术将聚焦短脉冲激光作用于样品表面,样品吸收激光的能量激发出等离子体,通过光谱仪收集等离子体发射光谱而实现对待测样品中元素含量的定性和定量测定<sup>[1]</sup>。LIBS 技术适用于测量所有形态的样品,且不需要对样品进行特殊处理,不会改变样品本身物化性质,样品需求量少,可以远程操控,在工业<sup>[2-3]</sup>、军事<sup>[4]</sup>、食品农业<sup>[5-6]</sup>、环境监测<sup>[7-8]</sup>、生物医学<sup>[9]</sup>等相关领域有着广泛的应用。

随着激光技术的发展,相继出现了纳秒激光诱导击穿光谱(ns-LIBS)技术、飞秒激光诱导击穿光谱(fs-

**收稿日期:** 2017-01-10; **收到修改稿日期:** 2017-01-20

**基金项目:** 国家自然科学基金(41573016)、中国博士后科学基金特别资助(2016T90740)

**作者简介:** 胡 杨(1993—),男,硕士研究生,主要从事激光剥蚀和光谱分析方面的研究。E-mail: 408865670@qq.com

**导师简介:** 吕 涛(1977—),男,教授,博士生导师,主要从事激光医学和激光剥蚀方面的研究。

E-mail: lvtaohn@sina.com(通信联系人)

LIBS)技术、双脉冲激光诱导击穿光谱技术等<sup>[10]</sup>。黄基松等<sup>[11]</sup>使用 ns-LIBS 技术分析测定了土壤中的 Cr 和 Sr 含量。吴宜青等<sup>[12]</sup>完成了大豆油中铬元素含量的激光诱导击穿光谱检测。Stelmaszczyk 等<sup>[13]</sup>使用飞秒成丝 LIBS 技术完成了工业级马口铁以及铜的远程探测。蔡志龙等<sup>[14]</sup>利用 fs-LIBS 技术研究了铜铝合金溅射薄膜的时间分辨等离子体光谱特性。杨晖等<sup>[15]</sup>使用双光束 LIBS 技术提高了污染大米中镉元素的检测灵敏度。其中 ns-LIBS 技术应用最早,造价较低,易于操作控制,适用于固体物质的元素分析。

人工神经网络模型是一种使用类似神经突触连接的构造来完成数据处理的数学模型,有着学习和自适应的能力,能够通过预先给定的输入-输出数据,自我分析两者间的映射关系,并根据这些关系,通过新的输入数据,得出对应的输出结果。它分为感知器神经网络、线性神经网络、反向传播(BP)神经网络等,其中 BP 神经网络最具代表性,80%以上的模型都采用这种网络或者它的变化形式<sup>[16]</sup>。BP 神经网络主要用于模式的识别和分类、函数的模拟逼近,以及数据压缩与分类等,近年来也被越来越多地应用到光谱分析领域,并取得了良好的效果<sup>[17-18]</sup>。Inakollu 等<sup>[19]</sup>将人工神经网络与传统一元定标方法进行对比研究,发现大部分情况下人工神经网络性能更好。Motto-Ros 等<sup>[20-21]</sup>使用神经网络准确分析了岩石和锡合金;孙兰香等<sup>[22]</sup>使用 LIBS 技术结合神经网络定量分析了钢中 Mn 和 Si 的含量;陈兴龙等<sup>[23]</sup>通过神经网络完成了地质录井岩性快速识别分类;王茜蓓等<sup>[24]</sup>结合神经网络实现了塑料识别分类。

在地质测量中,铁族元素具有相似的原子结构,在自然界中有相近的存在形式和迁移及沉淀的物理化学条件,且该组元素对于不同地质环境有着不同的价位,可以灵敏地反映地质环境,因而对研究地质作用过程意义重大。本文结合 ns-LIBS 技术和 BP 人工神经网络数据处理方法,对美国地质勘探局(USGS)系列地质标样中的铁元素进行了定量测定。

## 2 实验装置及材料

图 1 所示为实验装置图。所使用的激光器为 Bigsky 公司的 Ultra50 型调 Q 的 Nd:YAG 脉冲激光器,发射的激光(波长为 532 nm,脉冲宽度为 5 ns,单脉冲能量为 30 mJ)被反射镜反射后经一个焦距为 100 mm 的聚焦透镜聚焦为一束光斑直径约为 100  $\mu\text{m}$  的激光。用该激光对样品台上的 USGS 系列(BCR-1G, BHVO-2G, BIR-1G, GSD-1G, GSE-1G)地质标样进行剥蚀。样品台通过计算机控制,可以实时调整样品的剥蚀位置。剥蚀后产生的等离子体发射的光通过采集器被光谱仪收集。光谱仪为 Avantes 公司的 6 通道光纤光谱仪,分辨率为 0.1 nm,每个通道配备一个电荷耦合器件(CCD)探测器和一条宽为 10  $\mu\text{m}$  的狭缝。采集光纤为 1 分 7 的光纤束,芯径为 200  $\mu\text{m}$ ,长度为 2 m。设置一定的采集延时,使得光谱仪每隔 10 个脉冲积累一个光谱。地质标样表面被剥蚀前用无水乙醇清洗,以避免样品污染造成的干扰。为减小激光能量过高引起的空气电离对实验造成的负面影响,实验时将激光的焦平面调整在地质标样表面以下约 1.5 mm 的位置。光谱仪采集到的光谱数据传输到计算机进行处理记录,通过分析光谱完成地质标样铁元素含量的测定。

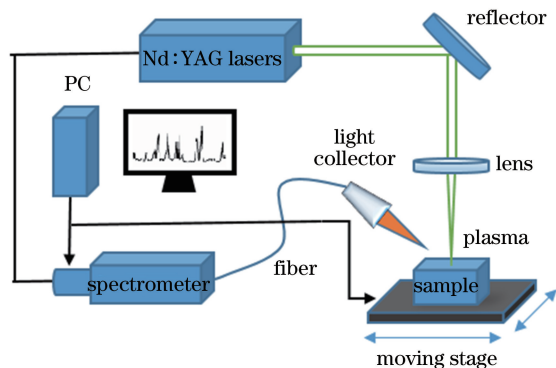


图 1 实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of experimental setup

### 3 实验结果

用 Avasoft 7.0 软件对采集到的光谱进行分析,并用 Origin 9.1 软件统计处理采集后的光谱数据,绘制光谱图。以 GSE-1G 标样为例,其完整光谱图如图 2 所示。

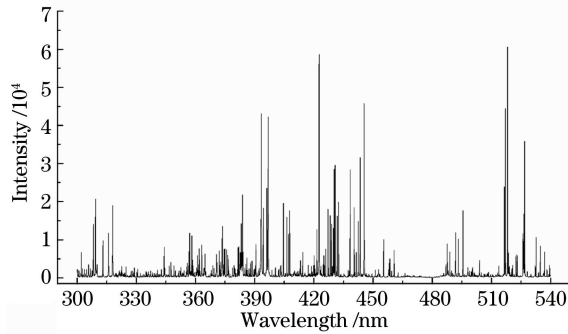


图 2 GSE-1G 光谱图

Fig. 2 Spectrogram of GSE-1G

由于 USGS 系列地质标样基体效应的负面影响较大,且各个标样元素组成差异较大,难以找到合适的内标元素进行定标,因此不能用通常的内标法测定。同时,虽然理论上光谱谱线强度和元素的含量呈线性相关,但是由于受到自吸收、元素间干扰、激光能量波动等影响,实际光谱谱线强度和元素含量呈非线性相关。人工神经网络是由多个神经元互连网络组合而成的多维非线性系统,有着很强的处理非线性问题的能力,适用于 USGS 系列标样光谱数据处理。

对于每个 USGS 系列地质标样,选取相同实验条件下的 10 组 LIBS 光谱图,并根据美国国家标准与技术协会(NIST)数据库中的 17 条常用铁元素谱线(波长分别为 302.00, 358.12, 404.58, 427.18, 428.24, 430.79, 432.57, 437.59, 438.35, 440.48, 441.51, 517.16, 522.72, 526.95, 527.04, 534.10, 537.15 nm),分别统计各个地质标样中这 17 条谱线的强度。此外,再分别选取了 NIST 系列三个标样(编号为 610, 612, 614)在相同实验条件下的 10 组 LIBS 光谱,8 个样品共 80 组光谱,以此增加人工神经网络的学习样本,同时降低基体效应的负面影响,提高人工神经网络的测量准确度。

同样以 GSE-1G 为例,该地质标样所选择的铁元素谱线及其强度如图 3 所示。

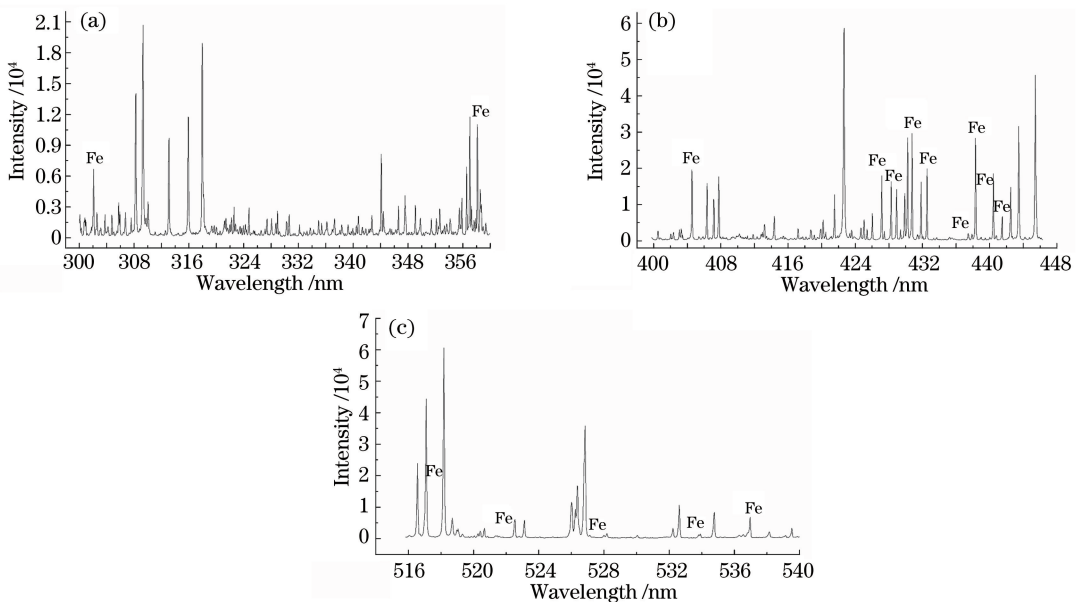


图 3 GSE-1G 光谱图中所选择的铁元素谱线。(a) 300~360 nm;(b) 400~450 nm;(c) 515~540 nm

Fig. 3 Spectral lines of Fe element selected from spectrogram of GSE-1G.

(a) 300-360 nm; (b) 400-450 nm; (c) 515-540 nm

## 4 数据处理

在完成了铁元素谱线的选择与统计后,使用 Matlab R2014b 程序建立 BP 神经网络模型,BP 神经网络是单向传播的多层前向网络,由输入层、隐含层、输出层组成,每层有若干个节点。利用该网络可以实现输入-输出的非线性映射。网络的隐含层数量决定了网络的性能和效率,当隐含层数较多时,虽然可以提高学习精度,但是会增加神经网络的复杂程度,延长训练时间;当隐含层数和节点数较少时,学习效率较高,精度较好。本文选择单隐含层的三层 BP 网络,其基本结构如图 4 所示。

BP 神经网络的学习过程由正向传播和反向传播组成,正向传播方程为

$$y_h = f_1 \left( \sum_i \omega_{ih} I_i \right), \quad (1)$$

$$C_j = f_2 \left[ \sum_h \omega_{hj} f_1(\omega_{ih} I_i) \right], \quad (2)$$

式中  $i, h, j$  分别代表输入层、隐含层、输出层神经元的个数;  $y_h$  为隐含层输出;  $f_1$  为输入层到隐含层的非线性 S 型传递函数;  $I_i$  为输入层的输入值,即铁元素各条谱线强度值;  $\omega_{ih}$  为输出层与隐含层间的权值;  $C_j$  为输出层的输出值,即神经网络测定的铁元素含量;  $f_2$  为隐含层到输出层的线性传递函数;  $\omega_{hj}$  为隐含层与输出层间的权值。

$$f_1 = \frac{1}{1 + \exp(-x)}, \quad (3)$$

$$f_2 = x. \quad (4)$$

神经网络相对应的反向传播方程为

$$E_p = (t_{pj} - y_{pj})^2, \quad (5)$$

式中  $E_p$  为输出值的误差,  $t_{pj}$  为期望输出值,  $y_{pj}$  为实际输出值。输入数据  $I_i$  通过隐含层函数  $f_1$  的非线性变换处理,再经过线性变换传入输出层,如果输出层没有达到期望值,则把  $E_p$  反向传播回去,以此对各层神经元之间的权值进行迭代调整,直至  $E_p$  减小到设定的范围内,然后即可按照新的权值来完成神经网络的测定。

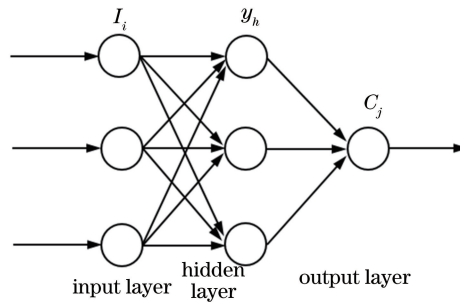


图 4 BP 神经网络结构

Fig. 4 Structure of BP neural network

当网络模型结构确定后,使用 Matlab 自带的动量梯度下降算法(traindm 算法)对神经网络进行学习训练,以完成对权值和误差的调整。traindm 算法是带有动量的梯度下降算法,比基本梯度下降算法(traingd 算法)收敛速度更快、更稳定。最后对网络各个参数及结构进行优化,通过调试确定网络的学习速率为  $9 \times 10^{-7}$ ,动量因子为 0.92,训练最小误差为 0.0001,迭代次数为 40000。

完成神经网络的优化设计后,将每个样品的 17 条铁元素谱线强度值作为输入数据。使用去交叉验证法<sup>[25]</sup>进行神经网络的训练,即选取其中 7 个标样共 70 组光谱作为训练集,剩余标样的 10 个光谱作为测试集,神经网络通过对 70 组训练集光谱的学习训练,得出作为测试集标样的平均测定含量。此过程循环 5 次(NIST 系列标样不进行测定),可获得所有 5 个 USGS 系列标样的测定含量,如表 1 所示。

可以看出,5 个标样通过神经网络得出的测定含量与标准含量均较为接近。由于实验中使用的 80 组光谱数据属于小样本,对于 BP 神经网络的训练不够充分,在一定程度上影响了测定精度,如果增加样品数量及每个样品的光谱数量,测定精度将更为精准;另一方面,光谱仪分辨率有限,选择的谱线及强度也会出现误

差,导致最终结果有一定误差。此外,当使用 LIBS 技术得到未知标样的光谱数据时,通过对本文中已知的 8 个标样的特定元素谱线强度进行训练,就可以得到该未知标样对应元素的含量。

表 1 USGS 标样的铁元素标准含量和测定含量

Table 1 Standard and measured Fe content in USGS samples

USGS sample	BCR-1G	BHVO-2G	BIR-1G	GSD-1G	GSE-1G
Standard mass fraction /%	9.68	8.37	7.50	10.10	9.87
Measured mass fraction /%	9.84	7.89	7.52	9.71	10.13
Relative error /%	1.83	5.73	0.27	3.86	2.63

## 5 结 论

运用激光诱导击穿光谱技术,使用波长为 532 nm 的纳秒脉冲激光剥蚀 USGS 系列地质标样,获得了各个标样的等离子 LIBS。使用 Matlab 程序建立了 BP 神经网络模型,通过对地质标样的多组 LIBS 数据中铁元素谱线强度进行训练,得到了各个地质标样的铁元素测定含量。实验测得 BCR-1G、BHVO-2G、BIR-1G、GSD-1G、GSE-1G 的铁元素质量分数分别为 9.84%、7.89%、7.52%、9.71%、10.13%,相对误差分别为 1.86%、5.73%、0.27%、3.86%、2.63%。误差均在 6% 以下,实验值与理论值较为符合,表明 ns-LIBS 技术结合人工神经网络可以较好地对比 USGS 系列地质标样中的铁元素含量进行测定,是一种有效、便捷且成本低廉的元素分析方法。

## 参 考 文 献

- [1] Yu Keqiang, Zhao Yanru, Liu Fei, *et al.* Study on soil elements detection with laser-induced breakdown spectroscopy: A review[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(3): 827-833.  
余克强, 赵艳茹, 刘 飞, 等. 激光诱导击穿光谱技术在土壤元素检测中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(3): 827-833.
- [2] Cabalin L M, González A, Lazic V, *et al.* Deep ablation and depth profiling by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) employing multi-pulse laser excitation: Application to galvanized steel[J]. Applied Spectroscopy, 2011, 65(7): 797-805.
- [3] Guo L B, Li C M, Hu W, *et al.* Plasma confinement by hemispherical cavity in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Applied Physics Letters, 2011, 98(13): 131501.
- [4] Stearns J A, Mc Elman S E, Dodd J A. Identification of vapor-phase chemical warfare agent simulants and rocket fuels using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Optics, 2010, 49(13): C8-C15.
- [5] Lu Weiye, Lu Jidong, Yao Shunchun, *et al.* Synchronization detection of nitrogen phosphorus potassium in compound fertilizer with laser induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2011, 38(10): 1008003.  
卢伟业, 陆继东, 姚顺春, 等. 复合肥氮磷钾元素含量的激光诱导击穿光谱同步测量[J]. 中国激光, 2011, 38(10): 1008003.
- [6] Meng Deshuo, Zhao Nanjin, Liu Wenqing, *et al.* Quantitative measurement of Cr in soil using laser induced breakdown spectroscopy combined with standard addition method[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(7): 0715002.  
孟德硕, 赵南京, 刘文清, 等. 激光诱导击穿光谱结合标准加入法定量检测土壤中 Cr[J]. 中国激光, 2014, 41(7): 0715002.
- [7] Hu Li, Zhao Nanjing, Liu Wenqing, *et al.* Quantitative analysis of Pb in water based on multivariate calibration with LIBS[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(6): 0630001.  
胡 丽, 赵南京, 刘文清, 等. 基于多元校正的水体 Pb 元素 LIBS 定量分析[J]. 光学学报, 2015, 35(6): 0630001.
- [8] Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjin, *et al.* Quantitative analysis of laser induced breakdown spectroscopy of heavy metals in water based on support-vector-machine regression[J]. Acta Optica Sinica, 2013, 33(3): 0330002.  
王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 基于支持向量机回归的水体重金属激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. 光学学报, 2013, 33(3): 0330002.
- [9] Liu Xianyun, Wang Zhenya, Hao Liqing, *et al.* Application of laser induced breakdown spectroscopy technology in biomedicine field[J]. Laser Technology, 2008, 32(2): 134-136.

- 刘宪云, 王振亚, 郝立庆, 等. 激光诱导击穿光谱在生物医学中的应用[J]. 激光技术, 2008, 32(2): 134-136.
- [10] Shao Yan, Zhang Yanbo, Gao Xun, *et al.* Latest research on and applications progress in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2013, 33(10): 2593-2598.  
邵妍, 张艳波, 高勋, 等. 激光诱导击穿光谱技术的研究与应用新进展[J]. 光谱学与光谱分析, 2013, 33(10): 2593-2598.
- [11] Huang Jisong, Chen Qiaolin, Zhou Weidong, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy for the determination of Cr and Sr in soil[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2009, 29(11): 3126-3129.  
黄基松, 陈巧玲, 周卫东. 激光诱导击穿光谱技术分析土壤中的 Cr 和 Sr[J]. 光谱学与光谱分析, 2009, 29(11): 3126-3129.
- [12] Wu Yiqing, Sun Tong, Liu Xiuhong, *et al.* Detection of chromium content in soybean oil by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(4): 043001.  
吴宜青, 孙通, 刘秀红, 等. 大豆油中铬元素含量的激光诱导击穿光谱检测[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(4): 043001.
- [13] Tzortzakis S, Anglos D, Gray D. Ultraviolet laser filaments for remote laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) analysis: Applications in cultural heritage monitoring[J]. Optics Letters, 2006, 31(8): 1139-1141.
- [14] Cai Zhilong, Yang Qiusong, Wang Yang. Femtosecond laser-induced breakdown spectral analysis of Cu-Al alloy sputtered thin films[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(6): 0615001.  
蔡志龙, 杨秋松, 王阳. 铜铝合金溅射薄膜的飞秒激光诱导击穿光谱分析[J]. 中国激光, 2015, 42(6): 0615001.
- [15] Yang Hui, Huang Lin, Liu Muhua, *et al.* Improvement of analytical sensitivity on detecting Cd residue in rice by dual pulse laser induced breakdown spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(5): 053005.  
杨晖, 黄林, 刘木华, 等. 双光束激光诱导击穿光谱提高污染大米中镉元素检测灵敏度实验[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(5): 053005.
- [16] Lei Haodong, Meng Yaoyong, Liao Yubo, *et al.* The application of BP artificial neural network in quantitative prediction of optical spectroscopy[J]. Acta Laser Biology Sinica, 2007, 16(4): 490-494.  
雷浩东, 孟耀勇, 廖昱博, 等. BP 人工神经网络在光谱定量测定中的应用[J]. 激光生物学报, 2007, 16(4): 490-494.
- [17] Koujelev A, Sabsabi M, Motto-Ros V, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy with artificial neural network processing for material identification[J]. Planetary and Space Science, 2010, 58(4): 682-690.
- [18] Tarazona J L, Guerrero J, Cabanzo R, *et al.* Construction of a predictive model for concentration of nickel and vanadium in vacuum residues of crude oils using artificial neural networks and LIBS[J]. Applied Optics, 2012, 51(7): B108-B114.
- [19] Clegg S M, Sklute E, Dyar M D, *et al.* Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(1): 79-88.
- [20] Motto-Ros V, Koujelev A S, Osinski G R, *et al.* Quantitative multi-elemental laser-induced breakdown spectroscopy using artificial neural networks[J]. Journal of the European Optical Society: Rapid Publications, 2008, 3: 08011.
- [21] Oh S Y, Yueh F Y, Singh J P. Quantitative analysis of tin alloy combined with artificial neural network prediction[J]. Applied Optics, 2010, 49(13): C36-C41.
- [22] 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): 2757-2765.  
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): 2757-2765.
- [23] 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.
- [24] Wang Qianqian, Huang Zhiwen, Liu Kai, *et al.* Classification of plastics with laser-induced breakdown spectroscopy based on principal component analysis and artificial neural network model[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2012, 32(12): 3179-3182.

王茜蓓, 黄志文, 刘 凯, 等. 基于主成分分析和人工神经网络的激光诱导击穿光谱塑料分类识别方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2012, 32(12): 3179-3182.

- [25] Li K, Guo L, Li C, *et al.* Analytical-performance improvement of laser-induced breakdown spectroscopy for steel using multi-spectral-line calibration with an artificial neural network[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(7): 1623-1628.