

基于生物地理学优化算法的水体重金属激光诱导击穿光谱定量分析

刘立新^{1*}, 孙罗庚¹, 李梦珠¹, 祝铭²

¹西安电子科技大学物理与光电工程学院, 陕西 西安 710071;

²深圳大学光电工程学院, 广东 深圳 518060

摘要 激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种基于原子发射光谱和等离子体发射光谱的物质成分分析技术。利用LIBS技术对水中的Pb污染进行检测,选择Pb元素的最强峰405.8 nm作为分析线,以Si(390.6 nm)为内标元素,经线性拟合得到Pb的检出限为 7.40×10^{-6} 。建立了基于生物地理学优化(BBO)算法的定量分析模型,利用该模型分别测定了不同Pb元素浓度的35份样品的LIBS谱线,其中的30组数据被用来训练BBO定量分析模型,剩余的5组数据被作为测试集来评估模型的分析能力。结果表明:在利用BBO算法模型对水体中Pb浓度进行预测时,模型的相对标准偏差(RSD)及平均绝对百分比误差(MAPE)指标都相当优异。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱技术; 生物地理学算法; 水污染; 重金属

中图分类号 O433 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.093005

Quantitative Analysis of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy of Heavy Metals in Water Based on Biogeography-Based Optimization Algorithm

Liu Lixin^{1*}, Sun Luogeng¹, Li Mengzhu¹, Zhu Ming²

¹School of Physics and Optoelectronic Engineering, Xidian University, Xi'an, Shaanxi 710071, China;

²College of Optoelectronic Engineering, Shenzhen University, Shenzhen, Guangdong 518060, China

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology is an element analysis technology based on atomic emission spectroscopy and plasma emission spectroscopy. In this study, LIBS is used to detect the lead (Pb) concentrations in water. The strongest spectral line of Pb 405.8 nm is selected as the analytical line and Si 390.6 nm is used as internal standard element. The detection limit of Pb obtained by linear fitting is determined to be 7.40×10^{-6} . A quantitative analysis model based on biogeography-based optimization (BBO) algorithm is established. Using this model, we establish the LIBS spectra of 35 samples with different Pb concentrations. Among them, 30 sets of data are used to train the BBO quantitative analysis model, and the remaining 5 sets of data are used as test sets to evaluate the analytical ability of the model. The results show that the relative standard deviation (RSD) and the mean absolute percentage error (MAPE) of the model are quite good when using the BBO algorithm model to predict the Pb concentration in water.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; biogeography-based optimization algorithm; water pollution; heavy metal

OCIS codes 300.6365; 140.3440

1 引言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种基于原

子发射光谱和激光等离子体发射光谱的元素分析技术,具有无需预制样、快速实时、高灵敏度、无损检测等技术优势,在食品安全、环境监测、化学化工、新能

收稿日期: 2018-02-28; 修回日期: 2018-03-30; 录用日期: 2018-04-06

基金项目: 国家自然科学基金(11204226)、高等学校学科创新引智计划(B17035)、宁波市自然科学基金(2016A610032)、深圳大学光电子器件与系统教育部/广东省重点实验室开放基金(GD201711)

* E-mail: lxliu@xidian.edu.cn

源、生物医药等领域获得了广泛应用。LIBS 技术利用高能脉冲激光诱导击穿材料表面,使材料表面的微量样品发生电离,产生激光诱导等离子体。等离子体发射光谱中包含携带有丰富的样品元素信息的线状光谱以及携带有背景信息的连续光谱,根据元素信息的线状光谱便可对样品中所含的元素进行定性和定量分析。LIBS 技术可对固态、液态、气态以及浮质材料等进行分析。根据被分析元素的不同,其探测极限可达 $10^{-6} \sim 10^{-9}$ 量级。LIBS 技术探测物质成分只需激光到样品表面的光学过程,不像化学检测技术那样需要复杂的化学反应过程。相比于其他光化学检测方法而言,该技术的实验方法简单,一般不需预制备样品,检测灵敏度高,可实现多元素实时在线分析,具有巨大的实际应用价值和广阔的应用前景^[1-2]。

LIBS 算法研究是 LIBS 技术发展和应用的重要组成部分,主要包括定性分析算法和定量分析算法。LIBS 定性分析是从包含大量谱线信息的 LIBS 光谱图中,分析这些谱线的元素来源,从而分析出待测样品的元素构成信息。定量分析则需要能够高精度和准确地检测样品中某一元素的浓度、绝对质量或表面浓度。LIBS 定量分析方法主要有基本定标法^[3]、内标法^[4]、神经网络法^[5-6]、偏最小二乘(PLS)法^[7]以及神经网络与 PLS 混合算法^[8]等。

生物地理学优化(BBO)算法是一种基于生物地理学理论的新型定量分析算法。19 世纪,阿尔弗雷德·华莱士和查尔斯·达尔文提出了生物地理学理论,系统阐述了自然界种群迁移分布机制。Simon^[9]运用生物地理学的方法和机制来解决工程优化问题,于 2008 年提出了 BBO 算法。BBO 算法以其独特的搜索机制和良好的收敛性、稳定性在图像处理、模式识别和行为决策等领域得到了广泛应用^[10-11]。

本文利用 LIBS 技术对水中的铅(Pb)污染进行检测,利用内标法得到 Pb 的检出限为 7.40×10^{-6} 。将 BBO 算法与神经网络多层感知器(MLP)相结合,建立了基于 BBO-MLP 的 LIBS 定量分析模型,对 Pb 元素浓度预测得到模型的相对标准偏差(RSD)及平均绝对百分比误差(MAPE),指标都相当优异。

2 BBO-MLP 定量分析模型

BBO 算法的基本思想根植于生物地理学种群迁移分布机制。其基本原理是:生物物种生活在不

同的栖息地上,每个栖息地的栖息适宜程度由适宜度指数(HSI)^[12]表示,与 HSI 相关的因素包括降雨量、生物多样性、地貌特征、气候条件等,将其统称为适宜指数变量(SIV)。HSI 是决定不同栖息地上物种分布、迁移和突变的主要因素之一。栖息地之间通过迁移和突变操作来增强物种间信息的交换与共享,最终提高物种的多样性^[10-11]。

MLP 在神经网络中应用最为广泛^[13-14],已被应用到许多实际问题。MLP 的显著能力是学习,与所有的神经网络算法一样,其学习方式可以分为监督型和无监督型。监督型学习算法的代表有标准或改进的反向传播(BP)算法;无监督型学习方式又称启发式学习方式,其代表有粒子群优化(PSO)算法、遗传算法(GA)和 BBO 算法等。目前 BP、GA 等神经网络算法已经应用到了 LIBS 定量分析中^[15]。本研究将 BBO 算法应用于多层感知网络,建立了一个用于分析水体中重金属含量的 LIBS 定量分析模型,并将该模型的分析效果与其他神经网络分析模型进行比较。图 1 为 BBO 训练 MLP 的概念模型^[13]。

3 实验装置

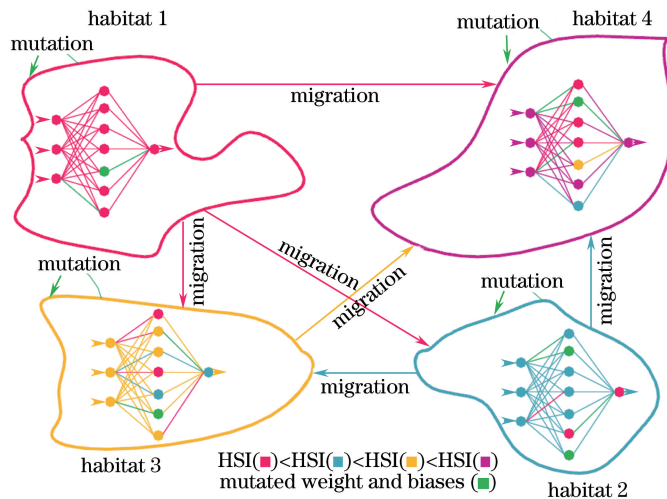
实验装置如图 2 所示。光源采用调 Q 开关双脉冲 Nd:YAG 激光器,其有 1064 nm 和 532 nm 双激发光波长可供选择。激光经过反射镜和透镜聚焦到样品表面,激发出的等离子体辐射光由望远镜收集,并耦合到光纤中,然后传输至光谱仪进行分光。光谱仪(Andor 公司,型号为 SR303i-B)的光谱范围为 200~1000 nm,光谱分辨率为 0.1 nm。使用一台增强型电荷耦合器件(ICCD, Andor 公司,型号为 iStar ICCD DH320T-18U-03)进行光电信号的探测,最后将数据传输至计算机完成后期分析和处理。样品放置在一个二维可调节的移动平台上,方便实验中进行微调,以选择不同的探测点。该平台可保证移动过程中的平稳性,并可降低移动造成的样品表面到焦点距离的改变。

为了获得较高的光谱强度和信噪比,ICCD 门控采用时间积累模式。为了降低激光脉冲能量波动对光谱强度的影响,每张图谱的积分时间为 1 s。

4 LIBS 实验及算法模型

4.1 LIBS 探测极限

由于激光等离子体的特性易受激光脉冲能量波动、样品表面特性和集体效应等因素的影响,因此常

图 1 栖息地间迁移概念模型(BBO)训练 MLP^[13]Fig. 1 Conceptual model of migration between the habitats (BBO) for training MLP^[13]

采用内标法来降低上述因素对测量结果的影响。本组实验中选择 Pb 元素的最强特征峰光谱 Pb 405.8 nm 作为分析线,采用 Si 390.6 nm 作为内标谱线,在 Pb 溶液浓度较低的情况下进行 Pb 元素的检出限测试。

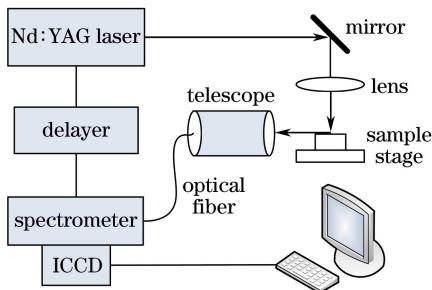


图 2 实验装置示意图

Fig. 2 Schematic of experimental setup

在实验中,先将硅胶弹性硫化剂与硅胶弹性体以质量比为 1:10 混合后涂在盖玻片上,然后将混合好的 Pb 溶液滴在盖玻片上,再一起放在加热板上将水分蒸干,最后将激光光斑覆盖液滴蒸干后的整个“咖啡渍”区域,用单脉冲激发采集 LIBS 光谱。Pb 溶液的质量分数分别为 1×10^{-6} 、 2×10^{-6} 、 5×10^{-6} 、 1×10^{-5} 、 2×10^{-5} 、 5×10^{-5} , 每种浓度的样品采集 10 组光谱,求平均后作为该样品的实验数据。实验中选择激光的基频输出为 1064 nm,输出频率为 1 Hz,选择单脉冲激发,单脉冲能量为 75 mJ。延迟时间为 1.5 μ s,ICCD 门宽时间为 10 μ s。

图 3 为实验采集的不同 Pb 浓度下样品的 LIBS 光谱,分别对应 Si 390.6 nm 的内标线和 Pb 405.8 nm 的分析线。采用内标法将 Pb 405.8 nm 的

光谱强度与 Si 390.6 nm 的光谱强度之比与 Pb 浓度做定标曲线,线性拟合结果如图 4 所示。Pb 元素的检出限可以通过定标曲线求得,计算方法^[16]为

$$C_{\text{LOD}} = 3\delta_s / K, \quad (1)$$

式中: C_{LOD} 为元素的检出限; δ_s 为分析线与参考线背景信号强度比的标准偏差; K 为定标曲线的斜率。这里,Pb 405.8 nm 与 Si 390.6 nm 处光谱强度比的标准偏差为 0.1131,由图 4 可知所拟合的定标曲线的斜率 $K = 0.04583$,由(1)式计算得到 Pb 元素的检出限为 7.40×10^{-6} 。

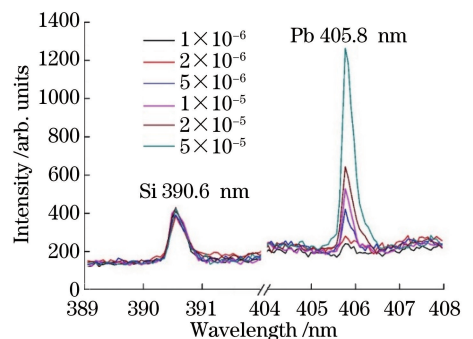


图 3 不同 Pb 浓度下 Si 390.6 nm 和 Pb 405.8 nm 处的 LIBS 光谱

Fig. 3 LIBS spectra of Si 390.6 nm and Pb 405.8 nm with different Pb concentrations

4.2 BBO 算法模型分析

在本研究中,定标算法模型主体选用一个三层感知器,根据多次测试选择输入层、隐含层、输出层神经元个数分别为 1、4、1,组成一个 1-4-1 三层感知网络。

分别采用 BBO 算法、GA 和蚁群 (ACO) 算

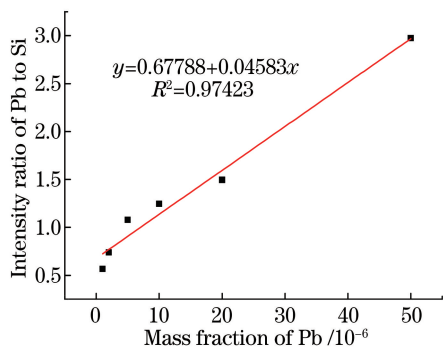


图4 Pb 405.8 nm 与 Si 390.6 nm 的 LIBS 光谱强度之比与 Pb 浓度的定标曲线

Fig. 4 Calibration curve for the intensity ratio of Pb 405.8 nm to Si 390.6 nm versus the concentration of Pb

表1 溶液样本中 Pb 的质量分数

Table 1 Mass fraction of Pb in solution samples

Sample number	Mass fraction of Pb / 10^{-5}	Sample number	Mass fraction of Pb / 10^{-5}	Sample number	Mass fraction of Pb / 10^{-5}	Sample number	Mass fraction of Pb / 10^{-5}
1	200	10	80	19	35	28	15
2	180	11	75	20	32.5	29	12.5
3	160	12	70	21	30	30	11.25
4	150	13	65	22	25	31	10
5	140	14	60	23	22.5	32	9.375
6	130	15	50	24	20	33	8.75
7	120	16	45	25	18.75	34	8.125
8	100	17	40	26	17.5	35	7.5
9	90	18	37.5	27	16.25		

在已取得的 35 组分析线中随机抽取 30 组数据作为训练集,通过训练对网络结构进行优化,得到最佳定量分析模型;剩余的 5 组数据作为测试集,利用上述得到的分析模型对样品中的 Pb 含量进行预测。在测试中对 5 组测试集进行 20 次预测,取平均值作为预测样品中该元素的浓度。分别用 BBO、GA、ACO 三种分析模型对所得 LIBS 数据进行分析,得到样品中 Pb 浓度定量分析的对比结果,如图 5 所示。其中,图 5(a)为 RSD,表征分析结果的精度;图 5(b)为 MAPE,表征测试结果的准确度。

对比 BBO、GA、ACO 三种分析模型的分析效果可以发现:同样运行 20 次取平均值,BBO 算法模型的 RSD 明显优于 GA 算法和 ACO 算法,表现出了更优异的稳定性;BBO 算法模型的 MAPE 达到 6.69%,低于 ACO 算法,几乎与 GA 算法一样,证明了 BBO 算法的优越性。

5 结 论

利用 LIBS 技术对水中的 Pb 污染进行研究,采

法^[17-18]作为学习方式训练三层 MLP 网络组成对应的三种定标分析模型对实验所得数据进行分析。

由于 BBO 模型应用于大样本数据时能获得更高的准确度,因此需要大量不同浓度的样品用于定量分析。本组实验中选择 Pb 405.8 nm 作为分析线,采用 Ca 396.85 nm 作为内标谱线。所用样品为 Pb 质量分数为 $7.5 \times 10^{-5} \sim 2 \times 10^{-3}$ 范围内的 35 份溶液样本,将其按浓度从高到低编号,如表 1 所示。采用在样品溶液中加入氧化钙(CaO)固化的方式来提高检测效果^[19],每种浓度的样品采集 5 组光谱,求平均后作为该样品的实验数据。实验选用的激发光波长为 532 nm,重复频率为 5 Hz,每脉冲激光能量为 180 mJ。延迟时间为 2 μ s,ICCD 门宽时间为 1 μ s。

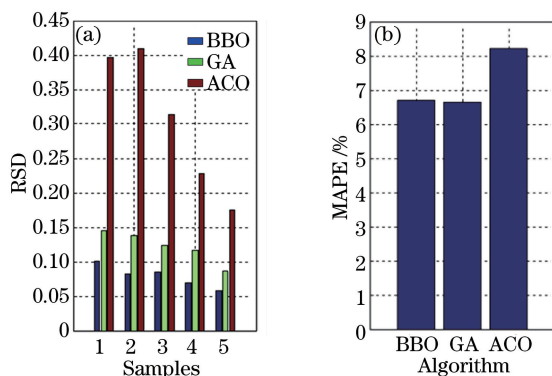


图5 BBO、GA 和 ACO 模型分析结果的对比。

(a) RSD; (b) MAPE

Fig. 5 Comparison of analysis results of BBO, GA and ACO algorithm models. (a) RSD; (b) MAPE

用内标法来降低实验参数(如激光脉冲能量波动、样品表面特性和集体效应等)对测量结果的影响。首先配制低浓度 Pb 溶液,以 Si(390.6 nm)作为 Pb(405.8 nm)的内标元素,得到 Pb 的检测限为 7.40×10^{-6} 。设计了基于 BBO 算法的 LIBS 定量分析模型,以 Ca(396.85 nm)作为 Pb(405.8 nm)的内

标元素对 35 份样本进行 LIBS 光谱定量分析。研究表明:BBO 算法的学习和泛化能力较好,可以用于水体中重金属的 LIBS 定量分析;BBO 算法对水溶液中 Pb 含量检测的 RSD 优于 GA 算法和 ACO 算法,其 MAPE 可达 6.69%,表明 BBO 算法模型的分析能力相当优异。该定量分析技术对水体中重金属污染的检测具有较高的应用价值,为 LIBS 技术快速、高精度测量提供了一种可行的途径。

参 考 文 献

- [1] Bauer A J, Buckley S G. Novel applications of laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(4): 553-566.
- [2] Chen N, Liu Y X, Du S Z, *et al.* Research progress in applications of nanosecond and femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(5): 050003.
陈娜, 刘尧香, 杜盛喆, 等. 纳秒、飞秒激光诱导击穿光谱技术的应用研究进展[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(5): 050003.
- [3] Martin M Z, Mayes M A, Heal K R, *et al.* Investigation of laser-induced breakdown spectroscopy and multivariate analysis for differentiating inorganic and organic C in a variety of soils [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 87(9): 100-107.
- [4] Cremers D A, Ferris M J. Extending the applicability of laser-induced breakdown spectroscopy for total soil carbon measurement [J]. *Soil Science Society of America Journal*, 2003, 67(5): 1616-1619.
- [5] El Haddad J, Villot-Kadri M, Ismaël A, *et al.* Artificial neural network for on-site quantitative analysis of soils using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2013, 79/80(3): 51-57.
- [6] Hu Y, Li Z H, Lü T. Quantitative measurement of iron content in geological standard samples by laser-induced breakdown spectroscopy combined with artificial neural network[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(5): 053003.
胡杨, 李子涵, 吕涛. 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[J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(5): 053003.
- [7] Kong H Y, Sun L X, Hu J T, *et al.* Quantitative analysis of steels using PLS with three data reduction methods based on LIBS [J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 997: 578-582.
- [8] 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 and Technology*, 2015, 17(8): 656-663.
- [9] Simon D. Biogeography-based optimization[J]. *IEEE Transactions on Evolutionary Computation*, 2008, 12(6): 702-713.
- [10] Feng S L, Zhu Q X. Research process of biogeography-based optimization [J]. *Operations Research and Fuzziology*, 2014, 4(2): 25-34.
冯思玲, 朱清新. 生物地理学优化算法研究进展[J]. *运筹与模糊学*, 2014, 4(2): 25-34.
- [11] Zhang G H, Nie L, Zhang L P. Review on biogeography-based optimization algorithm and applications [J]. *Computer Engineering and Applications*, 2015, 51(3): 12-17.
张国辉, 聂黎, 张利平. 生物地理学优化算法理论及其应用研究综述[J]. *计算机工程与应用*, 2015, 51(3): 12-17.
- [12] Wesche T A, Goertler C M, Hubert W A. Modified habitat suitability index model for brown trout in southeastern Wyoming [J]. *North American Journal of Fisheries Management*, 1987, 7(2): 232-237.
- [13] Mirjalili S, Mirjalili S M, Lewis A. Let a biogeography-based optimizer train your multi-layer perceptron [J]. *Information Sciences*, 2014, 269(8): 188-209.
- [14] Wang J, Wu X X, Cao Y L. Multi-layer perceptron using hybrid differential evolution and biogeography-based optimization [J]. *Application Research of Computers*, 2017, 34(3): 693-696.
王娟, 吴宪祥, 曹艳玲. 基于差分进化生物地理学优化的多层感知器训练方法 [J]. *计算机应用研究*, 2017, 34(3): 693-696.
- [15] Shen Q M, Zhou W D, Li K X. Quantative elemental analysis using laser induced breakdown spectroscopy and neuro-genetic approach [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(3): 0315001.
沈沁梅, 周卫东, 李科学. 基于遗传神经网络的激光诱导击穿光谱元素定量分析技术 [J]. *中国激光*, 2011, 38(3): 0315001.
- [16] Xiu J S, Hou H M, Zhong S L, *et al.* Quantitative determination of heavy metal element Pb in aqueous solutions by laser-induced breakdown spectroscopy using paper slice substrates [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2011, 38(8): 0815003.
修俊山, 侯华明, 钟石磊, 等. 以滤纸为基质利用

- LIBS 定量分析水溶液中铅元素 [J]. 中国激光, 2011, 38(8): 0815003.
- [17] Zhang J H, Gao Q S, Xu X H. A self-adaptive ant colony algorithm [J]. Control Theory and Applications, 2000, 17(1): 1-3.
张纪会, 高齐圣, 徐心和. 自适应蚁群算法[J]. 控制理论与应用, 2000, 17(1): 1-3.
- [18] Yaseen S G, Al-Slamy N M A. Ant colony optimization [J]. International Journal of Computer Science and Network Security, 2008, 8(6): 351-357.
- [19] Diaz Pace D M, D'Angelo C A, Bertuccelli D, *et al.* Analysis of heavy metals in liquids using laser induced breakdown spectroscopy by liquid-to-solid matrix conversion [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2006, 61(8): 929-933.
- [18] Yaseen S G, Al-Slamy N M A. Ant colony