

# 多元校正输入的钢液 Mn 元素 LIBS 定量分析

杨友良, 王禄\*, 马翠红

华北理工大学电气工程学院, 河北 唐山 063210

**摘要** 为了提高光诱导击穿光谱(LIBS)技术定量分析的精准度,用 LIBS 技术对不同合金钢中的 Mn 元素进行定量分析,结合支持向量回归(SVR)建立定标模型,研究输入向量对 SVR 模型的影响,并与校正后的内标法进行比较。结果表明:输入向量为内标元素校正和信背比时,测试集的相对标准偏差和相对误差的平均值分别为 2.6% 和 11.97%,回归效果最理想;对合金钢中的 Mn 元素进行定量分析时,校正后的二元输入向量可以减小参数波动和校正基体效应的影响,为 LIBS 钢液元素定量分析优化数据输入提供了参考。

**关键词** 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 定量分析; 精准度; 输入向量

中图分类号 TN247

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.223003

## Quantitative Analysis of Mn in Molten Steel with Multi-Factor Calibration Input Using Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Yang Youliang, Wang Lu\*, Ma Cuihong

College of Electrical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei 063210, China

**Abstract** To improve the accuracy of quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), the quantitative analysis of Mn in different alloy steels is conducted by LIBS. The calibration model is established by combining support vector regression (SVR) to study the influences of different input vectors in the SVR model, and the internal standard method is used to correct the results. The results show that when the input vectors are the internal standard element correction and signal-to-back ratio, the relative standard deviation and the relative error of the test set are 2.6% and 11.97%, respectively, and the regression effect is optimal. In the quantitative analysis of Mn in the alloy steel, the corrected binary input vector reduces the parameter fluctuation, corrects the matrix effect, and provides a reference for the optimization of the input data for the quantitative analysis of steel elements by LIBS.

**Key words** spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; quantitative analysis; precision; input vector

**OCIS codes** 300.2140; 300.6210; 020.1335

## 1 引言

随着社会对钢铁需求的不断增长,钢材的产能和质量成为亟待解决的问题。为了保证钢材的性能满足需求,需要严格控制钢液中各种元素的含量。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种通过探测激光诱导等离子体特征光谱,根据分析线的位置及信号强度来获取物质成分和含量的快速分析技术<sup>[1]</sup>。在工业冶金、物料分类和水质土壤重金属检测等诸多领域中展现了广阔的应用前景<sup>[2-4]</sup>。在

LIBS 定量分析实验过程中,系统参数波动、输入向量单一和基体效应等会对 LIBS 定量分析的精准度产生干扰。

多元输入定标模型是减弱基体效应影响的有效方法。陈兴龙等<sup>[5]</sup>采用内标参考分析方法来补偿在线检测量中的动态干扰,有效减小了信号不稳定对定量分析结果产生的影响。为了降低基体效应对待测元素特征谱线强度测量的影响,孙兰香等<sup>[6]</sup>在检测钢中 Mn 和 Si 时将归一化的光谱强度作为输入,结果发现这样比以绝对光谱强度作为输入更能显著

收稿日期: 2019-03-27; 修回日期: 2019-05-08; 录用日期: 2019-05-13

基金项目: 国家自然科学基金项目(61171058)

\* E-mail: 1099209804@qq.com

提高定量分析的能力。支持向量回归(SVR)可以融合先验知识并降低基体效应的影响,其分析能力相较于传统的定标方法有一定提高<sup>[7]</sup>。杨友良等<sup>[8]</sup>利用粒子群算法对参数进行优化,使得到的径向基函数支持向量机回归模型在定量分析中具有良好的学习和泛化能力。

为降低参数波动和基体效应对 LIBS 定量分析精度的干扰,本文针对 10 种含量不同的合金钢样品,利用 LIBS 技术对不同合金钢中的 Mn 元素进行定量分析,结合 SVR 建立定标模型,研究积分强度、信背比、内标元素校正以及它们的组合对 SVR 回归性能的影响;此外,选取最优输入向量进行测试,分析预测结果的精准度,并与校正后的内标法进行对比。

## 2 实验与样品

### 2.1 实验系统

实验采用德国 INNOLAS 生产的 Nd:YAG 激光器,其脉冲能量为 10~400 mJ,可通过衰减片

调整激光能量,脉冲宽度为 5 ns,波长为 1064 nm,重复频率为 10 Hz。光谱仪为海洋光学公司生产的 HR2000+型光谱仪,光学分辨率为 0.1 nm,测量波长范围为 200~1100 nm。会聚激光能量的凸透镜焦距为 150 mm。实验过程中激光能量设置为 150 mJ,为避免激光到达样品前将空气击穿,将透镜固定在距样品表面上方 135 mm 处,光纤探头固定在旋转转移台上,采集激发后的光谱图像,延时和门宽分别设置为 2 μs 和 1.05 ms。具体的 LIBS 系统结构如图 1 所示。

### 2.2 分析样品

实验中,为了检测钢液样品,需用中频炉对 10 种等质量的合金钢进行加热融化。对 10 种钢液样品分别进行 30 组测量,选取样品表面不同的位置,首先用脉冲激发清理表面杂质,然后激发 100 次,使用光谱仪采集光谱测量数据,最后取算术平均值作为一次测量结果。表 1 为钢样中各元素的含量,图 2 为 ERM281-1 样品在 400~410 nm 的典型 LIBS 光谱数据。

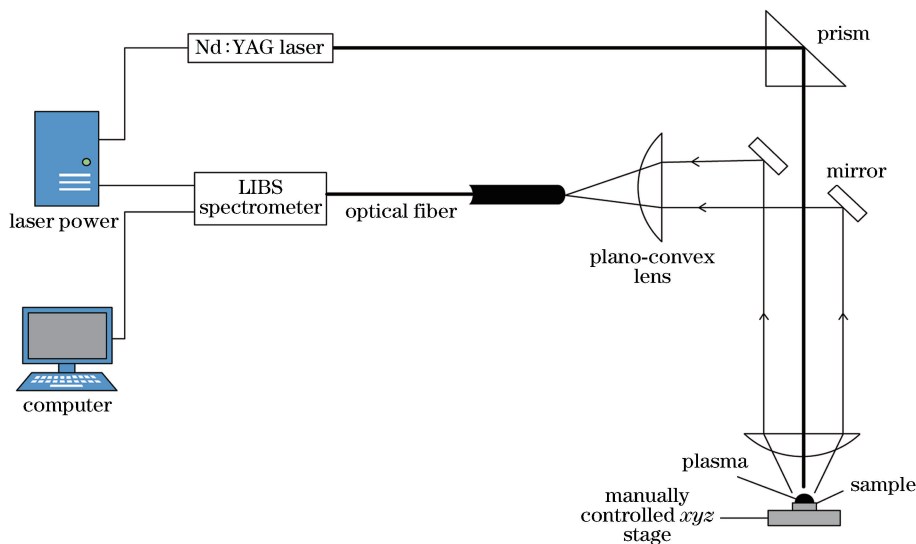


图 1 LIBS 实验平台

Fig. 1 Experimental platform of LIBS

## 3 理论背景

### 3.1 SVR 模型

SVR 在支持向量机的基础上,依照有限样本的信息,确保在学习和泛化能力良好的条件下进行数据分析,使输入信息在复杂的模型中寻找规律,达到最理想的学习效果<sup>[7]</sup>。SVR 在解决小样本、多元非线性问题中相比于其他机器学习算法具有一定的优势<sup>[9]</sup>。本文所使用的 SVR 回归目标函数<sup>[10]</sup>为

$$C_{\text{SVR}} = \sum_{i' \in M_{\text{SV}}} \alpha_{i'} \cdot k_{\text{libS}}(\mathbf{I}''_{i'}, \mathbf{I}) + b, \quad (1)$$

$$k_{\text{libS}}(\mathbf{I}''_{i'}, \mathbf{I}) = \exp(-\gamma |\mathbf{I}''_{i'} - \mathbf{I}|^2), \quad (2)$$

式中: $C_{\text{SVR}}$ 为支持向量机回归得到的 Mn 元素的含量; $M_{\text{SV}}$ 为支持向量集; $k_{\text{libS}}$ 为径向基函数; $\alpha_{i'}$ 为相应的拉格朗日乘子; $\gamma$ 为核函数中的 Gamma 函数; $\mathbf{I}''_{i'}$ 为支持向量; $\mathbf{I}$ 为输入向量; $b$ 为常数; $i'$ 为实验数据编号。

SVR 回归模型适用于处理 LIBS 定量回归分析,合理选择惩罚参数  $C$  和  $\gamma$  的核参数  $g$  是建立支

表1 钢样中各元素的质量分数

Table 1 Mass fraction of each element of steel samples

%

Sample number	Fe	Ni	Mn	Cr	Si	Cu	Co	P	S
ERM281-1	70.329	9.370	0.258	0.048	0.929	0.076	0.023	0.012	0.016
ERM282-1	67.150	10.860	0.475	0.086	0.734	0.109	0.000	0.019	0.004
ERM279-2	75.786	10.603	0.786	0.088	0.516	0.107	0.000	0.000	0.000
ERM284-2D	67.496	10.720	1.744	0.020	0.537	0.183	0.053	0.026	0.024
ERM287-1D	67.439	10.350	1.480	0.016	0.569	0.203	0.148	0.027	0.001
ERM289-1D	55.238	24.680	1.106	0.049	0.531	0.000	0.065	0.012	0.003
ERM292-1D	68.927	10.090	0.976	0.037	0.402	0.039	0.026	0.018	0.006
ERM295-1D	48.360	24.400	0.397	0.017	0.418	1.481	0.045	0.017	0.001
ERM296-1D	82.020	5.790	0.545	0.117	0.242	0.1498	0.0218	0.018	0.003
ERM298-1D	63.380	7.056	0.316	0.0146	0.262	0.201	0.055	0.020	0.001

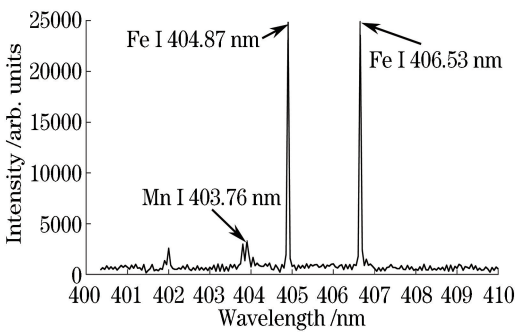


图2 ERM281-1 钢样在 400~410 nm 内的典型 LIBS 光谱  
Fig. 2 Typical LIBS spectrum of ERM281-1 in the range of 400-410 nm

持向量机模型的关键。惩罚参数  $C$  的搜索范围为  $[0, 500]$ , 核参数  $g$  的搜索范围为  $[0, 100]$ , 采用网格搜索法找出全局最优解。

### 3.2 选取输入向量

观察表 1 中的数据可以看出, Mn 元素的含量较低, 基体 Fe 元素含量差异很大。观察图 2 可以看出, 基体元素的特征谱线十分复杂, 并且存在较多与待测元素不相关的数据和重叠干扰, 输入向量中掺杂这些无关变量就会干扰定标模型的精度。

考虑到合金钢中元素含量不同及谱线之间的重叠干扰, 现有研究一般通过构建以基体元素特征谱线强度为多元输入向量的回归分析模型来消除由无关输入变量等因素引起的特征光谱波动<sup>[11]</sup>。为了确定更有效的 SVR 回归模型, 仍需要从谱线信息中寻找尽可能多的有用信息, 但又不宜引入过多的数据和噪声干扰, 故需要围绕待测元素的共振线对输入信息进行多元校正。最终选取以下三种特殊谱线信息作为输入变量进行对比研究。

1) 积分强度, 即单位长度衍射线上接收到的累积能量, 实验中是指该衍射峰的积分计数与背底计

数之差<sup>[12-13]</sup>。特征谱线的积分强度不仅携带有更全面的峰值强度和形状, 还可以减小特定波段范围内随机噪声的干扰<sup>[14]</sup>。

2) 信背比。LIBS 背景光谱主要由等离子体粒子间碰撞产生的韧致辐射和电子-离子的复合辐射形成<sup>[15]</sup>。由于等离子体激发期间伴随着蒸发, 故待测元素的特征谱线的峰值与背景光谱的强度之比会干扰背景光谱和矩阵元素的特征光谱<sup>[15]</sup>。因此, 将信背比作为定量回归模型的输入变量, 不仅可以有效地校正系统参数的波动, 而且可以在回归模型中引入基体差异信息, 减小基体效应的影响。

3) 内标元素校正。当内标元素含量高而待测元素含量低时, 有必要对两条特征谱线的强度波动进行归一化, 以减小待测元素定量计算的影响。在特定波段, 可以近似将两条特征谱线的归一化值视为相等<sup>[16]</sup>。设钢液第  $i$  次测量中待测元素特征谱线的强度为  $I_i$ , 多次测量平均值为  $\bar{I}$ , 内标元素特征谱线强度为  $I_{o,i}$ , 多次测量的平均值为  $\bar{I}_o$ , 则有

$$\frac{I_{o,i} - \bar{I}_o}{\bar{I}_o} \approx \frac{I_i - \bar{I}}{\bar{I}} \quad (3)$$

设  $I'_i$  为校正后待测元素分析线的强度, 则有

$$I'_i = I_i - \frac{I_{o,i} - \bar{I}_o}{\bar{I}_o} \bar{I}_o = I_i - (I_{o,i} - \bar{I}_o) \quad (4)$$

为了校正内标元素而不引入较强的噪声干扰, 选取基体元素 Fe 的谱线信息, 忽略其他元素的谱线信息。Fe 元素特征谱线中的 Fe I 404.87 nm 接近 Mn 元素 Mn I 403.76 nm 共振线, 自吸收现象微弱, 可以降低系统参数等对光谱稳定性的影响。因此, 选取 Fe I 404.87 nm 作为内标元素分析线, 利用 (4) 式校正 Mn I 403.76 nm 特征谱线强度。

## 4 结果与分析

### 4.1 优化输入向量

回归模型定标的精密度和准确度直接由输入向量决定,为了降低无关输入向量对模型预测精准确度的影响,以 Mn I 403.76 nm 特征谱线的积分强度、信背比和内标元素校正作为输入向量。对 3 个变量进行排列组合,共得到 7 种输入方式。综合考虑均方根误差 RMSE 和相关系数  $R$  来挑选训练集的最优输入方式。对 10 个样本进行 30 次重复测量,每个样本随机抽取 20 组数据作为训练集,再利用 Libsvm 软件进行数据分析和建模计算,训练集结果如表 2 所示。

表 2 训练模型的  $R$  和 RMSE 值  
Table 2  $R$  and RMSE of training model

Input variable	1	2	3	1+2	1+3	2+3	1+2+3
$R$	0.870	0.934	0.940	0.918	0.922	0.971	0.967
RMSE	2.267	0.940	1.168	1.196	0.719	0.367	0.456

Note: 1 represents integral intensity; 2 represents signal to back ground ratio; 3 represents internal intensity

### 4.2 SVR 定标回归分析

将未使用的 100 组数据作为测试集,惩罚参数  $C$  在  $[0, 500]$  内取值,核参数  $g$  在  $[0, 100]$  范围内采用网格搜索法找出全局最优解,经计算得最优惩罚参数  $C$  为 21.7341,核函数  $g$  为 2.4613。选取内标元素校正和信背比组合输入 SVR 定标模型,并与校正后的内标法进行对比。RSD 为相对标准偏差,用来衡量回归预测结果的精确度,即独立预测结果之间的一致程度;RE 为相对误差,用来衡量回归预测结果的准确度,即预测结果与真实值之间的一致程度。

由表 3 可以看出,在 10 个样本的测量结果中,一元输入回归预测的 RSD 平均值为 22.42%,多元输入回归预测的 RSD 平均值为 2.6%,这表明多元输入有效提高了样本检测能力的稳定性,同时也提高了 LIBS 定量分析的精确度。除去 107.6% 误差较大的样本,一元输入回归预测的 RE 平均值为 25.92%,多元输入回归预测的 RE 平均值为 11.97%,这表明多元输入提高了 LIBS 定量分析的准确度。误差较大样本的出现可能是钢液中基体元素含量过大造成了严重的基体效应,从而影响了回归模型的预测结果。

由图 3(a)、(b)可以进一步看出:与一元输入相比,多元输入预测结果的 RSD 和 RE 随着 Mn 元素含量的增加而变小,即多元输入预测结果的精准确度得以有效提高;对于 Mn 元素含量较低的样本,虽然

由表 2 可以看出:在一元回归对比中,当将积分强度输入定标时,均方根误差为 2.267,相关系数为 0.870,相较于真值波动明显,这说明输入携带了少量噪声,降低了定标模型的精准确度,对定标模型回归性能的提高没有太大帮助;在多元回归对比中,当将信背比和内标元素校正组合输入定标时,均方根误差为 0.367,相关系数为 0.971,相较于真值离散程度较小,这说明定标模型可将样本数据中的内在谱线信息(特征光谱、系统参数和基体等)有效地表现出来。与一元输入相比,多元输入携带了更多内在谱线信息,这些信息能有效改善参数波动和基体效应对定标模型精准确度的影响。

表 3 不同 Mn 元素质量分数下测试集的 SVR 回归预测结果

Table 3 SVR regression prediction results on test set under different mass fractions of Mn

Mass fraction of Mn / %	RSD / %		RE / %	
	3	2+3	3	2+3
0.258	81.3	4.5	15.1	107.6
0.475	15.4	2.7	43.5	10.4
0.786	11.1	1.2	36.6	18.0
1.744	21.7	1.3	4.4	3.7
1.480	16.9	2.5	25.3	5.8
1.106	18.6	3.1	28.9	7.4
0.976	23.3	1.6	27.2	10.2
0.397	7.8	4.8	25.9	22.2
0.545	9.5	1.8	24.6	18.6
0.316	18.6	2.5	27.7	11.4

多元输入预测结果的 RSD 很理想,均小于 5%,但 RE 值却波动剧烈,表明检测含量在检出限附近时,特征信号变弱,相较于真实值,预测结果的偏差变大,这也说明多元校正输入只能在一定含量范围内提高定量分析的准确度,无法改变实验方法带来的固有检出限。

## 5 结论

在 LIBS 检测中,输入向量的选取会直接影响 LIBS 定标回归模型的精度。针对含量不同的合金钢进行采样,通过内标元素校正待测元素特征谱线的强度与形状信息,研究 7 种不同的输入向量对



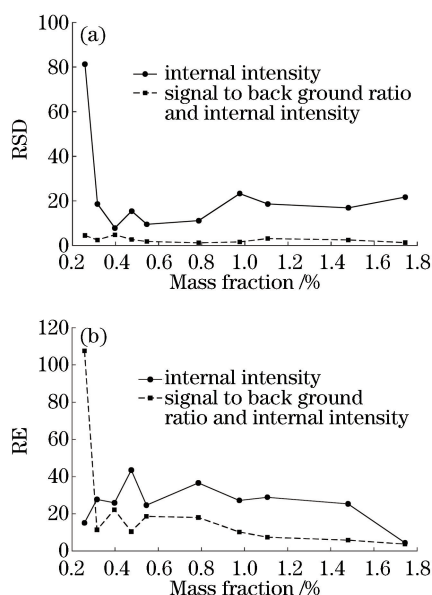


图3 测试集的SVR回归预测结果对比。

(a) RSD; (b) RE

Fig. 3 Comparison of SVR regression prediction results on test set. (a) RSD; (b) RE

SVR回归模型的影响。研究结果表明,当输入向量为内标元素校正和信背比时,测试集的RSD均值和RE均值分别为2.6%和11.97%,且两者均随着Mn元素含量的增大而变小,回归模型效果最理想,为LIBS钢液元素定量分析时优化数据的输入提供了参考。但是,数学优化不能完全移除固有的检出限和基体效应,模型的定标效果受到了一定限制。

### 参 考 文 献

- [1] Cheri M S, Tavassoli S H. Quantitative analysis of toxic metals lead and cadmium in water jet by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Optics*, 2011, 50(9): 1227-1233.
- [2] Li M, Zhu X Y, Xu Y, *et al.* Quantitative determination of Cu in lake water by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(1): 013001.  
李敏, 朱心勇, 徐媛, 等. 应用LIBS技术定量检测湖水样品中的铜[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(1): 013001.
- [3] Lin Y Z, Yao M Y, Chen T B, *et al.* Detection of Cu and Cr in the soil of navel orange plantation in Gannan by LIBS [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(5): 053002.  
林永增, 姚明印, 陈添兵, 等. 激光诱导击穿光谱检测赣南脐橙种植土壤的Cu和Cr[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(5): 053002.

- [4] Feng W L, Wang F J, Zeng W Q, *et al.* CCD spectrum measurement system for laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(1): 013002.  
冯为蕾, 王福娟, 曾万祺, 等. 应用于LIBS的CCD光谱测量系统[J]. *激光与光电子学进展*, 2013, 50(1): 013002.
- [5] Chen X L, Fu H B, Wang J G, *et al.* A multivariate nonlinear model for quantitative analysis in laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(11): 3100-3103.  
陈兴龙, 付洪波, 王静鸽, 等. 一种多元非线性模型在激光诱导击穿光谱定量分析中的应用[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(11): 3100-3103.
- [6] Sun L X, Yu H B, Cong Z B, *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.
- [7] Xu H M, Wang H Y, Liang J, *et al.* Support vector machine regression algorithm and its application[J]. *Journal of Beijing Institute of Petro-Chemical Technology*, 2010, 18(1): 62-66.  
徐红敏, 王海英, 梁瑾, 等. 支持向量机回归算法及其应用[J]. *北京石油化工学院学报*, 2010, 18(1): 62-66.
- [8] Yang Y L, Wang P, Ma C H. Quantitative analysis of Mn element in liquid steel by LIBS based on particle swarm optimized support vector machine[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(7): 073004.  
杨友良, 王鹏, 马翠红. 基于粒子群优化支持向量机的LIBS钢液Mn元素定量分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(7): 073004.
- [9] Chen G, Zhou J. Research on parameters and forecasting interval of support vector regression model to small sample[J]. *Acta Metrologica Sinica*, 2008, 29(1): 92-96.  
陈果, 周伽. 小样本数据的支持向量机回归模型参数及预测区间研究[J]. *计量学报*, 2008, 29(1): 92-96.
- [10] Guo S X, Wang Y F, Chen A. Prediction on huge database on the regression model of support vector machine [J]. *Computer Engineering and Applications*, 2007, 43(5): 12-14, 32.

- 郭水霞, 王一夫, 陈安. 基于支持向量机回归模型的海量数据预测[J]. 计算机工程与应用, 2007, 43(5): 12-14, 32.
- [11] Li J X, Yang Y L, Meng F W, *et al.* Matrix correction method used for liquid steel online quantitative analysis by LIBS [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2013, 50(3): 031406.  
李俊香, 杨友良, 孟凡伟, 等. 用于 LIBS 钢液在线定量分析的基体校正方法[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(3): 031406.
- [12] Li C, Yao G X, Yang X Y, *et al.* Key experimental parameter optimization for laser induced break down spectroscopy of liquid matrix [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(7): 073002.  
李乘, 姚关心, 杨新艳, 等. 液相基质激光诱导击穿光谱的关键实验参数优化[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(7): 073002.
- [13] Xiu J S, Liu S M, Wang K K, *et al.* Analytical investigation of Cu(In, Ga)Se<sub>2</sub> thin films using laser induced break down spectroscopy technology [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(12): 1211002.  
修俊山, 刘世明, 王琨琨, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的铜钢镓硒纳米薄膜的分析探测研究[J]. 中国激光, 2018, 45(12): 1211002.
- [14] Hu L, Zhao N J, Liu W Q, *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.
- [15] Jia Y, Zhao N J, Liu W Q, *et al.* Continuous online detection method of heavy metals in water based on LIBS technology [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(6): 0611001.  
贾尧, 赵南京, 刘文清, 等. 基于 LIBS 技术的水体重金属连续在线检测方法[J]. 中国激光, 2018, 45(6): 0611001.
- [16] Bekefi G. *Radiation processes in plasmas*[M]. New York: Wiley and Sons, 1966.