

光学学报

基于支持向量机回归的 LIBS 飞灰含碳量定量分析

陈鹏¹, 齐超², 刘人玮¹, 王珍珍^{1,3*}, 罗晗¹, 严俊杰^{1,3}, 刘继平¹, 出口祥啓^{1,3}

¹西安交通大学能源与动力工程学院, 陕西 西安 710049;

²西安航天动力研究所, 陕西 西安 710100;

³德岛大学大学院社会产业理工学研究部, 日本 德岛 770-8506

摘要 采用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对配制的飞灰样品进行实验分析,应用支持向量机回归(SVR)模型对飞灰的含碳量进行预测。运用网格搜索法分别对径向基(RBF)核函数和多项式函数的结构参数进行寻优,然后分别建立基于内标元素特征光谱、全谱和主要元素特征光谱的 SVR 模型。研究表明,基于 RBF 和多项式核函数的 SVR 模型在理想的结构参数下可以取得相同的分析精度,但 RBF 能较快地完成模型优化并且不易出现欠拟合的现象。基于内标元素特征光谱的 SVR 模型的分析精度与内标法相当,基于全谱的 SVR 模型出现明显的过拟合现象。基于主要元素特征光谱的 SVR 模型的回归系数为 0.986,校正均方根误差为 1.79%,预测均方根误差为 2.57%,说明该模型可以有效避免欠拟合和过拟合。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 飞灰含碳量; 支持向量机回归; 定量分析

中图分类号 O433.1; TK229.6

文献标志码 A

DOI: 10.3788/AOS202242.0930003

Quantitative Analysis of Carbon Content in Fly Ash Using LIBS Based on Support Vector Machine Regression

Chen Peng¹, Qi Chao², Liu Renwei¹, Wang Zhenzhen^{1,3*}, Luo Han¹, Yan Junjie^{1,3},
Liu Jiping¹, Deguchi Yoshihiro^{1,3}

¹School of Energy and Power Engineering, Xi'an Jiaotong University, Xi'an 710049, Shaanxi, China;

²Xi'an Aerospace Propulsion Institute, Xi'an 710100, Shaanxi, China;

³Graduate School of Technology, Industrial and Social Sciences, Tokushima University, Tokushima 770-8506, Japan

Abstract Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) is used to analyze the prepared fly ash samples, and support vector machine regression (SVR) model is used to predict the carbon content of fly ash. The structure parameters of radial basis function (RBF) kernel function and polynomial function are optimized by grid search method, and then SVR models based on internal standard element characteristic spectrum, full spectrum, and main element characteristic spectrum are established respectively. The research shows that SVR model of RBF and polynomial kernel function can achieve the same analysis accuracy under ideal structural parameters, but RBF can complete the model optimization quickly and is not easy to underfit. The analysis accuracy of the SVR model based on the characteristic spectrum of internal standard elements is similar to that of the internal standard method, and the SVR model based on full spectrum shows obvious overfitting phenomenon. The regression coefficient of the SVR model based on the characteristic spectrum of the main elements is 0.986, the root mean square error of correction is 1.79%, and the root mean square error of prediction is 2.57%, indicating that the model can effectively avoid underfitting and overfitting.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; carbon content in fly ash; support vector machine regression; quantitative analysis

收稿日期: 2021-09-14; 修回日期: 2021-10-31; 录用日期: 2021-11-25

基金项目: 陕西省高校科协青年人才托举计划(20190401)

通信作者: *zhenzhen-wang@xjtu.edu.cn

1 引言

燃煤锅炉中,煤经过燃烧后形成粉煤灰,其中 80% 的粉煤灰以飞灰形式积存在尾部烟道内^[1]。测量飞灰的含碳量(物质的量分数)可以有效反映锅炉的燃烧效率,实时在线检测飞灰的含碳量可以监控锅炉的运行状态。目前,飞灰含碳量的检测方法主要有燃烧失重法、微波吸收法和软测量法等^[2]。燃烧失重法测量精度高,但制样时间长,不利于实时测量;微波吸收法可以实时测量,但存在煤种适应性差和易堵灰等缺点。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种原子发射光谱检测技术,基于等离子体的形成和冷却过程分析物质中元素的含量,因其在检测过程中具有样品微量元素损失、快速和检测范围广等特点,故被尝试应用于工业制造、医学诊断和考古等领域^[3-7]。

众多学者对于 LIBS 技术在飞灰含碳量测量的应用展开了一系列研究。Kurihara 等^[8]认为飞灰中的主要成分是硅、铝、铁、钙和碳等,确定元素谱线强度的校正系数后,用主要元素的谱线强度来计算飞灰中的碳含量;Ctvrtnickova 等^[9]将飞灰与溴化钾、蜡等不同黏合剂混合后压片制样,在不同检测延迟时间下为不同元素构建最佳的校准曲线,此外溴化钾不含碳,故适用于碳含量的测定;Yao 等^[10]发现对强度进行归一化处理后可以一定程度上削弱等离子体信号涨落所带来的影响,提高测量信号的重复性,在 247.86 nm 波长处 C I 特征峰的归一化强度与未燃碳含量之间的回归系数 R^2 达到 0.98;卞进田等^[11]将 C 谱线强度、Fe 谱线强度、反映等离子体状态波动的指标和反映自吸收状况的指标作为自变量以建立多元线性模型,预测值的绝对误差小于 0.5%;Bai 等^[12]选择 C、Fe、Ca、Mg、CN 和 Si 的谱线强度作为多元校准模型的自变量以建立多元线

性模型,该模型可有效避免过拟合,经过 C-Fe 干扰校正后模型的 R^2 达到 0.998;胡若木等^[13]选取具有显著性影响的特征谱线强度作为自变量,采用偏最小二乘回归(PLSR)法对配置的飞灰含碳量进行预测,预测值和参考值的相对误差在 9% 以内;马维喆等^[14]在研究 LIBS 技术应用于飞灰含碳量的测量时,选择特征谱线强度作为自变量,对比线性模型和非线性模型,发现支持向量机回归(SVR)模型的 R^2 可以达到 0.99。

综上所述,多元校准模型相比单变量模型在 LIBS 技术的分析结果中具有更高的准确度,但输入量的选取方式对模型精度具有显著性影响。本文采用 LIBS 技术对配制的飞灰样品进行测量,采用 SVR 来建立定量模型。首先用网格搜索法对核函数分别为径向基函数(RBF)和多项式函数的 SVR 的结构参数进行优化,然后分别建立基于内标元素特征光谱、全谱和主要元素特征光谱的定量分析模型,最后比较不同光谱特征选取方式下模型的准确度。

2 实验和方法

2.1 实验样品

为了定量分析飞灰的含碳量,需要制备不同含碳量的飞灰样品,实验样品由三种飞灰和石墨按不同比例均匀混合得到,其中样品 1~8 所含的飞灰来自大唐巩义电厂(GD),样品 9~16 所含的飞灰来自巩义市第一电厂(GY),样品 17~24 所含的飞灰来自巩义市第二电厂(GE)。使用热重分析法分别测量三种飞灰的含碳量,石墨的含碳量均为 96.57%。筛选 45 μm 粒径的飞灰,使其与石墨颗粒进行掺混。通过计算可以获得 24 种飞灰样品的含碳量,如表 1 所示,其中样品标签的数字表示混合样品中石墨的质量。选取样品 3、6、11、14、19 和 22 这 6 种样品作为测试集样品,其余 18 种样品作为训练集样

表 1 飞灰样品的含碳量

Table 1 Carbon content of fly ash samples

Sample number	Label	C content $y_c/\%$	Sample number	Label	C content $y_c/\%$	Sample number	Label	C content $y_c/\%$
1	GD_0	20.81	9	GE_0	45.64	17	GY_0	34.60
2	GD_2	26.54	10	GE_2	48.76	18	GY_2	38.77
3	GD_5	34.05	11	GE_5	53.01	19	GY_5	44.35
4	GD_8	40.52	12	GE_8	56.82	20	GY_8	49.27
5	GD_10	44.35	13	GE_10	59.14	21	GY_10	49.27
6	GD_15	52.59	14	GE_15	64.32	22	GY_15	52.23
7	GD_20	59.34	15	GE_20	68.74	23	GY_20	64.19
8	GD_30	69.70	16	GE_30	75.93	24	GY_30	72.83

品。称取 10 g 的样品并放在灰槽上, 每种样品重复进行 30 次实验。为了减少粉末堆表面状态的影响, 采用单脉冲测量法, 每次测量前人工抹平样品表面, 后续将考虑机械抹平方法以简化操作流程。

2.2 实验系统

LIBS 实验系统如图 1 所示。实验过程中, Quantel 公司生产的 Q-smart-850 型 Nd:YAG 激光器输出波长为 1064 nm 和激光能量为 40 mJ 的激光, 经平面镜和透镜等聚焦于样品表面, 样品表面烧蚀并产生等离子体。等离子体经滤波片和光纤等传入 SOL 生产的 NP-250-2 型双通道光谱仪和 Andor 生产的 iStar DH334T-18U-03 型 ICCD(Intensified Charge Coupled Device)。两个通道所检测的光谱波长范围分别为 245~321 nm 和 242.8~254.8 nm, 分辨率分别为 0.075 nm/pixel 和 0.012 nm/pixel, 延迟时间均为 250 ns, 采样门宽均为 5000 ns。将采集到的数据输入计算机(PC)中进行显示和存储, 便于后续分析。

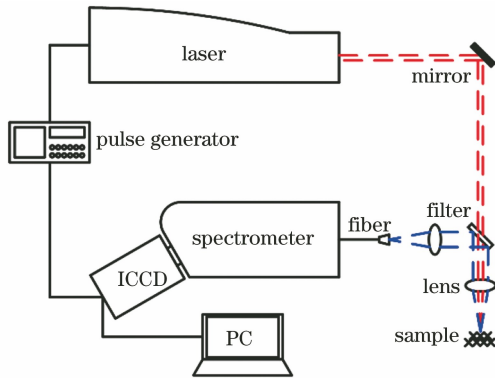


图 1 LIBS 实验系统示意图

Fig. 1 Schematic of LIBS experimental system

2.3 定标模型

2.3.1 光谱数据预处理

对实验得到的光谱数据进行归一化处理 and C-Fe 干扰校正^[12]。归一化处理有两方面优点: 一方面, 归一化处理有利于减少重复实验下光谱强度的波动; 另一方面, 采用归一化处理能够消除奇异样本的影响, 并提高收敛速度。归一化公式和 C-Fe 干扰校正公式为

$$z_{\text{norm}} = \frac{D - D_{\min}}{D_{\max} - D_{\min}}, \quad (1)$$

$$I_C = I_{\text{C-Fe}} - \beta I_{\text{Fe-rel}}, \quad (2)$$

式中: z_{norm} 为归一化后的光谱数据; D 为原始数据; D_{\max} 为原始数据中的最大值; D_{\min} 为原始数据中的最小值; I_C 为校正后的 C 谱线强度; $I_{\text{C-Fe}}$ 为校正前

的 C 谱线强度; β 为干扰铁谱线强度与参考铁谱线强度的比值; $I_{\text{Fe-rel}}$ 为参考铁谱线强度。此处, 参考铁谱线选择 248.33 nm 波长处的 Fe I 谱线。

2.3.2 SVR 理论

SVR 的基本思想是将数据映射到高维特征空间中, 在该空间中对数据进行线性回归处理^[15-17]。假定训练样本集为 $\{(x_i, y_i) | i = 1, 2, \dots, p\}$, 其中 p 为训练样本的数量。SVR 回归函数可通过引入拉格朗日乘子将其转化为对偶函数, 对偶函数和约束条件为

$$\begin{aligned} \min_{\omega} & \frac{1}{2} \|\omega\|^2 + c \sum_{i=1}^p \xi_i + \xi_i^* \\ \text{s. t.} & \begin{cases} y_i - \omega \cdot \phi(x_i) - b \leq \varepsilon + \xi_i \\ \omega \cdot \phi(x_i) + b - y_i \leq \varepsilon + \xi_i^* \\ \xi_i, \xi_i^* \geq 0 \end{cases} \end{aligned} \quad (3)$$

式中: ω 为权重; c 为惩罚因子; ξ 和 ξ^* 均为松弛因子; ϕ 为映射函数; ε 为不敏感损失函数; b 为阈值。求式(3)可以得到

$$f(x) = \sum_{j=1}^{n_{\text{SV}}} (\alpha_j - \alpha_j^*) K(x_j, x) + b, \quad (4)$$

式中: x 为样本值; α 和 α^* 均为拉格朗日乘子; n_{SV} 为支持向量的个数; $K(x_j, x)$ 为核函数, 本文涉及的 RBF 和多项式分别为

$$K(x_j, x) = \exp(-g \|x - x_j\|_2), \quad (5)$$

$$K(x_j, x) = [g(x_j^T x)]^d, \quad (6)$$

式中: g 为核函数参数; d 为多项式阶数。

2.4 评价指标

基于 SVR 的 LIBS 飞灰含碳量定量分析模型的评价指标: 评价模型结构参数优化程度的均方误差(MSE)、评价模型拟合精度的决定系数(R^2)和评价模型预测能力的方均根误差(RMSE), 表达式分别为

$$x_{\text{MSE}} = \frac{1}{n} \sum_{k=1}^n (y_k - \tilde{y}_k)^2, \quad (7)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{k=1}^n (y_k - \tilde{y}_k)^2}{\sum_{k=1}^n (y_k - \bar{y}_k)^2}, \quad (8)$$

$$x_{\text{RMSE}} = \sqrt{\frac{\sum_{k=1}^n (y_k - \tilde{y}_k)^2}{n}}, \quad (9)$$

式中: n 为样本数; y_k 、 \tilde{y}_k 和 \bar{y}_k 分别为第 k 个样品中含碳量的参考值、预测值和参考值的平均值。

3 结果与讨论

为了构建具有较高预测精度的飞灰含碳量定量

模型,实验过程中需要考虑 SVR 结构参数的优化和输入量的选取。内标法作为传统定标模型的改进方法,故其输入量选取方式和预测精度具有一定的参考价值。在核函数为 RBF 和多项式的情况下,采用网格搜索法分别对二者结构参数进行寻优,并对比二者训练误差和训练时间。采用内标元素特征光谱、全谱和主要元素特征光谱作为 SVR 的输入量,用来对飞灰含碳量进行预测,分析输入量对模型精度的影响,并获得较优的输入量选取方式。

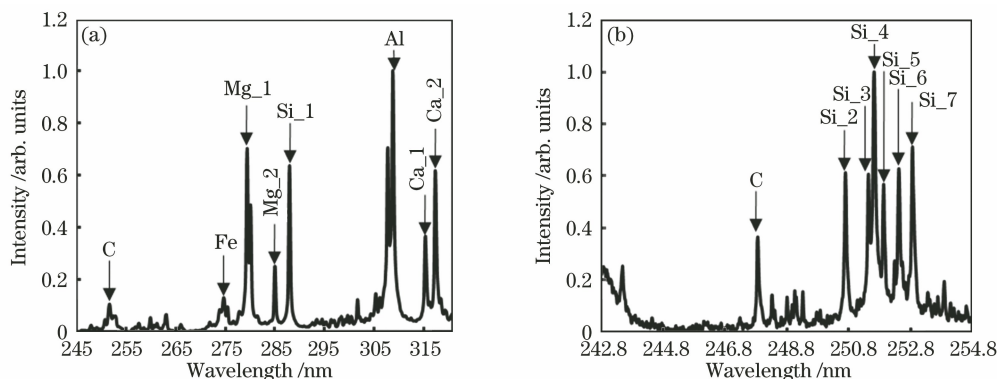


图 2 样品 GD_0 在不同分辨率下的 LIBS 光谱图。(a)分辨率为 0.075 nm/pixel;(b)分辨率为 0.012 nm/pixel

Fig. 2 LIBS spectra of sample GD_0 at different resolutions. (a) Resolution is 0.075 nm/pixel;

(b) resolution is 0.012 nm/pixel

表 2 主要特征谱线的信息

Table 2 Information of main characteristic lines

Element	Ionization	Wavelength W /nm	Upper level E_i / cm^{-1}	Lower level E_k / cm^{-1}
C	C I	247.86	21648.03	61981.83
Si_2	Si I	250.69	77.12	39955.05
Si_3	Si I	251.43	0	39760.28
Si_4	Si I	251.61	223.16	39955.05
Si_5	Si I	251.92	77.12	39760.28
Si_6	Si I	252.41	77.12	39683.16
Si_7	Si I	252.85	223.16	39760.28
Fe	Fe I & Fe II	274.20–275.63	415.93–8846.70	36686.16–45289.80
Mg_1	Mg II	279.55–280.30	0	35760.88–35669.31
Mg_2	Mg I	285.21	0	35051.26
Si_1	Si I	288.16	6298.85	40991.88
Al	Al I	309.27	112.06	32436.80
Ca_1	Ca II	315.89	25191.51	56839.25
Ca_2	Ca II	318.13	25414.40	56839.25

当激光诱导的等离子体处于局部热平衡状态时,原子分布符合 Boltzmann 分布。原子发射光谱的谱线净强度会受到激发温度、激发电位、电子浓度

3.1 定量计算的精度分析

以飞灰样品 GD_0 为例,光谱仪在通道 1 检测的波长范围为 245~321 nm,在通道 2 检测的波长范围为 242.8~254.8 nm,LIBS 光谱图如图 2 所示。对比美国 NIST (National Institute of Standards and Technology) 原子光谱数据库^[18],可以在图 2 中识别出 C、Fe、Mg、Si、Al 和 Ca 元素的谱线,这与飞灰的主要成分对应,谱线信息如表 2 所示。

以及自吸收程度等影响。当实验条件固定时,谱线强度与样品中该元素的元素浓度成正比,即

$$I = ac', \quad (10)$$

式中: a 为包括谱线的常数及各项受温度影响的参量; c' 为待测元素的浓度。由于 LIBS 测量结果受样品中基体成分的影响较大, 而飞灰中富含 Si 和 Al 等元素的氧化物, 所以碳谱线强度易受其他元素的影响, 采用内标法可减弱基体效应的影响。在分辨率为 0.012 nm/pixel 时, 可以清晰地观察到位于 247.86 nm 波长的 C I 特征谱线, 选取此发射谱线作为碳元素分析谱线。由于 Si 为飞灰中的主量元

素, 选用位于 288.16 nm 波长的 Si I 特征谱线作为内标谱线。将所有样品作为训练集并进行分析, 图 3 为传统定标法和内标法分析所得的校准曲线。从图 3 可知, 传统定标法和内标法的回归系数 R^2 分别为 0.832 和 0.866, 说明内标法拟合的准确度更高。碳元素的谱线强度和浓度之间具有较好的线性关系, 但由于碳谱线受到基体效应的影响, 在实际检测过程中内标法的预测精度仍然较低。

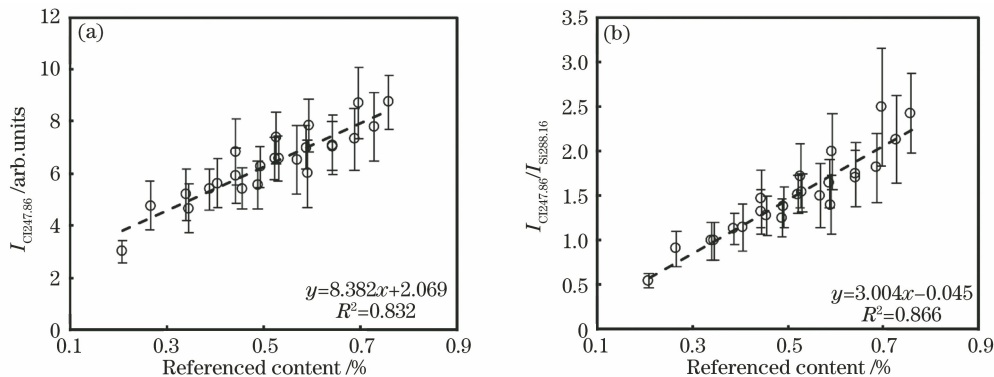


图 3 飞灰中含碳量在不同方法下的校准曲线。(a)传统定标法;(b)内标法

Fig. 3 Calibration curves of carbon content in fly ash under different methods. (a) Traditional calibration method; (b) internal standard method

综上所述, 相比线性模型, SVR 等非线性模型在飞灰含碳量的测量中具有更高的预测准确度。

3.2 SVR 结构参数优化

对于飞灰含碳量的预测, 采用多元校正的方法来减弱基体效应等因素对测量结果的影响。基体效应影响因素之间具有非线性关系, 这会导致多元线性回归方程中的系数在不同工况下发生较大变化^[13], 为此本文采用 SVR 来研究光谱和飞灰含碳量之间的关系。

当采用 SVR 来预测飞灰的含碳量时, 输入特征与结构参数均会对模型的回归性能产生影响。优先考虑 SVR 模型的结构参数对模型拟合精度的影响, 将主要的特征谱线强度(表 2)作为 SVR 模型的输入量。对于样本数据线性不可分的情况, SVM 将样本特征映射到高维空间中。为了避免在高维空间中进行复杂运算, 在原始样本空间中采用核函数进行计算。将核函数参数作为模型结构参数的主要影响因素, 选取多项式函数和 RBF 两类核函数进行对比。

使用网格搜索法对 SVR 模型的结构参数 c 和 g 进行寻优。当交叉验证数大于 3 时, 模型的训练精度保持相对稳定, 故交叉验证数选取 5, 而默认的损失因子为 0.01%。默认 c 和 g 的取值范围均为 $[2^{-10}, 2^{10}]$, 搜索步长均为 2^s , $s \in [-10, 10]$, c 和 g

对 MSE 的影响如图 4 所示。当核函数为 RBF 时, 训练时间为 354 s。当 g 值大于 2^3 时, MSE 较大且保持相对稳定, c 值在此区域内几乎不影响模型的训练结果。当 g 值小于 2^3 时, 随着 c 值的增大, MSE 呈先减小后增大的趋势。当 $c = 0.500$ 、 $g = 0.0625$ 时, MSE 值为 0.00300, 此时模型的训练结果比较理想。由于减小步长以进一步搜索最佳的结构参数, 一方面会增加训练时间, 另一方面可能使模型的预测精度下降, 所以不在突变区间进一步减小搜索步长。当核函数为多项式时, 多项式的系数 d 选取 3, 其他同 RBF。从图 4(b) 可以看出: 当训练时间为 192585 s 时, c 值对 MSE 的影响较 g 小; 随着 g 值的增大, MSE 将迅速增大, 核矩阵中的元素经过多项式运算后, 元素值将变得特别大或特别小, 这会增加计算难度, 使模型逐渐失去预测准确性, 从而出现欠拟合的现象^[19]。较为理想的取值为 $c = 0.00195$ 和 $g = 0.125$, 此时 MSE 值为 0.0276。由于核函数的形式, 当 g 值较大时, RBF 和多项式的训练结果都较差, 这种现象在多项式模型上更为明显。在理想的 c 值和 g 值下, 基于 RBF 核函数的模型和基于多项式核函数的模型取得相似的训练精度。但 RBF 核函数能快速拟合特征谱线强度及其与飞灰含碳量的关系, 而且不容易出现欠拟合的现象。

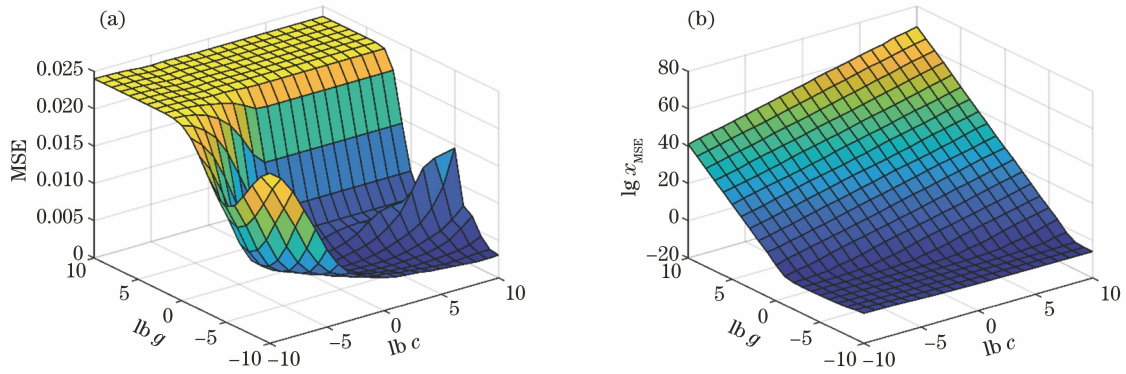


图 4 c 和 g 对 MSE 的影响。(a)RBF 核函数的训练结果;(b)多项式核函数的训练结果

Fig. 4 Effects of c and g on MSE. (a) Training results of RBF kernel function; (b) training results of polynomial kernel function

3.3 SVR 输入量优化

在 RBF 核函数的基础上讨论模型的输入量对模型性能的影响。飞灰中的主元素为 Si, 用 Si 元素的谱线强度来表征等离子体激发的强弱, 为了减弱实验参数波动所带来的影响, 将 Si 谱线强度代入 SVR 的输入量中, 即 $I_{input1} = \{I_C, I_{Si_2}, I_{Si_3}, I_{Si_4}, I_{Si_5}, I_{Si_6}, I_{Si_7}\}$, 此时输入量的数量为 7 个。基于内标元素特征谱线的定量分析模型中, 最佳的 c 值为 0.0625, g 值为 0.250, 定量分析结果如图 5 所示。从图 5 可知, R^2 值为 0.860, 校正均方根误差 (RMSEC) 为 6.21%, 预测均方根误差 (RMSEP) 为 5.66%。当输入量为内标元素特征谱线强度时, SVR 的拟合精度与内标法相当, 表明 SVR 具有分析飞灰含碳量的可行性。实验过程中未考虑其他因素对碳元素谱线强度激发的影响, 所以预测结果较差。

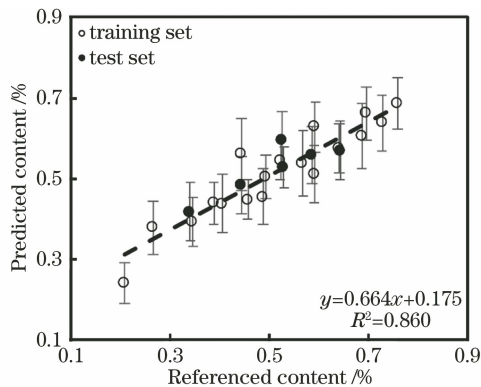


图 5 基于内标元素特征光谱的含碳量定量分析结果

Fig. 5 Quantitative analysis of carbon content based on characteristic spectra of internal standard elements

为了研究输入量的数量对定量模型的影响以及进一步提高模型的预测精度, 利用实验采集到的全部光谱来建立飞灰含碳量的定量分析模型, 输入量

的数量为 2048 个。基于全谱的定量分析模型中, 最佳的 c 值为 2.00, g 值为 0.00780, 定量分析结果如图 6 所示。从图 6 可知, R^2 值为 0.96, RMSEC 值为 0.03%, RMSEP 值为 5.72%, 即拟合精度高, 预测精度较差, 由此呈现出明显的过拟合现象。全谱所包含的噪声、背景等谱线强度干扰了含碳量定量分析模型的预测, 使得 SVR 预测失效, 因此单纯地增加输入量的数量不会显著提高模型的预测精度。

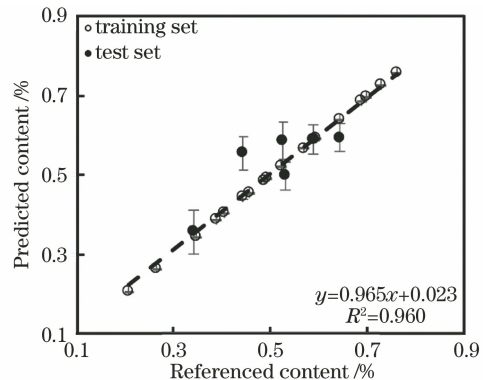


图 6 基于全谱的含碳量定量分析结果

Fig. 6 Quantitative analysis of carbon content based on full spectrum

纯数据驱动模型会受到全谱中噪声和基体效应的限制, 使得纯数据驱动模型在实际应用中不太实用, 特别是对于未知的样本, 而基于物理信息的模型对于未知样本的预测更加稳健^[20]。在激光诱导等离子体产生的过程中, 飞灰的灰分主要成分, 如 Si、Al 和 Mg 等氧化物会对等离子体的温度等产生影响, 并且相对于 C、Si 等非金属元素, 金属元素更易电离, 从而加重影响的程度。因此将飞灰主要元素的谱线强度代入模型输入量中, 即 $I_{input2} = \{I_C, I_{Si_2}, I_{Si_3}, I_{Si_4}, I_{Si_5}, I_{Si_6}, I_{Si_7}, I_{Fe}, I_{Mg_1}, I_{Mg_2}, I_{Si_1}, I_{Al}, I_{Ca_1}, I_{Ca_2}\}$, 此时输入量的数量为 14 个。

基于主要元素特征光谱的定量模型的参数优化结果中,最佳的 c 值为 0.500, g 值为 0.0625, 定量分析结果如图 7 所示。从图 7 可知, R^2 值为 0.986, RMSEC 值为 1.79%, RMSEP 值为 2.57%。相比基于全谱和内标元素特征光谱的定量模型,基于主要元素特征光谱的定量模型的预测精度有着显著提升。考虑到飞灰粉末样品的不均匀性和 LIBS 点测量的特点,其测量结果相较压片样品往往较差,而 3% 以内的预测误差足以表明定量模型的预测精度良好,可以采用 LIBS 结合 SVR 的方式对飞灰粉末的含碳量进行测量。

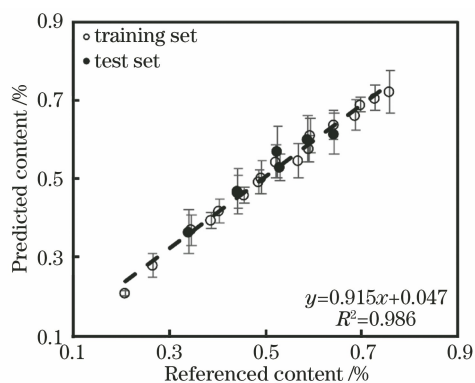


图 7 基于主要元素特征光谱的含碳量的定量分析结果

Fig. 7 Quantitative analysis of carbon content based on characteristic spectra of major elements

三种输入量下的定量分析结果如表 3 所示。相比基于内标元素特征光谱和全谱的含碳量定量分析模型,基于主要元素特征光谱的模型的 R^2 值更大, RMSEP 值更小,即模型的拟合精度和预测精度更高。当输入量过少时,使用 SVR 模型训练易出现欠拟合的现象,拟合精度较低;当输入量过多时,使用 SVR 模型训练易出现过拟合的现象,不利于模型的泛化。此外,基于物理原理的光谱特征选择有利于飞灰含碳量的预测。以上分析结果表明,选取主要元素的特征光谱作为 SVR 的输入,适用于 LIBS 预测飞灰含碳量定量模型且预测精度较高。

表 3 三种输入量下含碳量的评价指标

Table 3 Evaluation index of carbon content under three inputs

Input	R^2	RMSEC / %	RMSEP / %
I_{input1}	0.860	6.21	5.66
Whole spectra	0.960	0.03	5.72
I_{input2}	0.986	1.79	2.57

4 结 论

本研究将激光诱导击穿光谱技术应用于飞灰含

碳量的定量分析。首先用网格搜索法分别对 RBF 核函数和多项式核函数中 SVR 的结构参数进行优化;然后分别建立基于内标元素特征光谱、全谱和主要元素特征光谱的定量分析模型。结果表明:在理想的结构参数下,基于 RBF 核函数和多项式核函数的模型精度相当,但基于 RBF 核函数的 SVR 模型训练时间短,能更快地满足分析要求;基于主要元素特征光谱的 SVR 模型的分析效果最佳, R^2 值为 0.986, RMSEC 值为 1.79%, RMSEP 值为 2.57%。通过优化结构参数和输入量, LIBS 结合 SVR 的方式可以有效对飞灰含碳量进行测量。

参 考 文 献

- [1] Tanaka H, Fujii A, Fujimoto S, et al. Microwave-assisted two-step process for the synthesis of a single-phase Na-A zeolite from coal fly ash[J]. *Advanced Powder Technology*, 2008, 19(1): 83-94.
- [2] 程启明, 胡晓青, 王映斐, 等. 锅炉飞灰含碳量测量方法综述[J]. *上海电力学院学报*, 2011, 27(5): 519-524.
Cheng Q M, Hu X Q, Wang Y F, et al. Summary of measurement methods of carbon content in fly ash [J]. *Journal of Shanghai University of Electric Power*, 2011, 27(5): 519-524.
- [3] Syta O, Wagner B, Bulska E, et al. Elemental imaging of heterogeneous inorganic archaeological samples by means of simultaneous laser induced breakdown spectroscopy and laser ablation inductively coupled plasma mass spectrometry measurements [J]. *Talanta*, 2018, 179: 784-791.
- [4] Bonta M, Gonzalez J J, Quarles C D, Jr, et al. Elemental mapping of biological samples by the combined use of LIBS and LA-ICP-MS[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2016, 31(1): 252-258.
- [5] Taparli U A, Jacobsen L, Griesche A, et al. *In situ* laser-induced breakdown spectroscopy measurements of chemical compositions in stainless steels during tungsten inert gas welding [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2018, 139: 50-56.
- [6] 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): 1-25.
- [7] 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.
Shang D, Sun L X, Qi L F, et al. Quantitative analysis of LIBS iron ore slurry based on cyclic

- variable filtering and nonlinear partial least squares [J]. Chinese Journal of Lasers, 2021, 48 (21): 2111001.
- [8] Kurihara M, Ikeda K, Izawa Y, et al. Optimal boiler control through real-time monitoring of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Optics, 2003, 42 (30): 6159-6165.
- [9] Ctvrtnickova T, Mateo M P, Yañez A, et al. Characterization of coal fly ash components by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(10): 1093-1097.
- [10] Yao S C, Lu J D, Zheng J P, et al. Analyzing unburned carbon in fly ash using laser-induced breakdown spectroscopy with multivariate calibration method [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27(3): 473-478.
- [11] 卞进田, 殷可经, 姚顺春, 等. 不同气氛下飞灰含碳量的激光诱导击穿光谱分析[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(4): 043002.
- Bian J T, Yin K J, Yao S C, et al. Quantitative analysis of unburned carbon in fly ash by laser induced breakdown spectroscopy in different atmosphere[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2016, 53(4): 043002.
- [12] Bai K J, Yao S C, Lu J D, et al. Correction of C-Fe line interference for the measurement of unburned carbon in fly ash by LIBS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2016, 31(12): 2418-2426.
- [13] 胡若木, 王珍珍, 刘人玮, 等. 飞灰未燃碳的激光诱导击穿光谱定量分析[J]. 光子学报, 2018, 47(8): 0847005.
- Hu R M, Wang Z Z, Liu R W, et al. Quantitative analysis of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Acta Photonica Sinica, 2018, 47(8): 0847005.
- [14] 马维喆, 董美蓉, 黄泳如, 等. 激光诱导击穿光谱的飞灰碳含量定量分析方法[J]. 红外与激光工程, 2021, 50(9): 20200441.
- Ma W Z, Dong M R, Huang Y R, et al. Quantitative analysis method of unburned carbon content of fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Infrared and Laser Engineering, 2021, 50 (9): 20200441.
- [15] Li X H, Yang S B, Fan R W, et al. Discrimination of soft tissues using laser-induced breakdown spectroscopy in combination with K nearest neighbors (KNN) and support vector machine (SVM) classifiers[J]. Optics & Laser Technology, 2018, 102: 233-239.
- [16] 杨友良, 王禄, 马翠红. 改进粒子群算法优化 SVR 的 LIBS 钢液元素定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2020, 57(5): 053002.
- Yang Y L, Wang L, Ma C H. Quantitative analysis of liquid steel element in LIBS using SVR improved by particle swarm optimization [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2020, 57(5): 053002.
- [17] 陈颖, 张灿, 肖春艳, 等. 基于 GWO-SVR 的土壤镉元素含量含水率校正预测模型研究[J]. 光学学报, 2020, 40(10): 1030002.
- Chen Y, Zhang C, Xiao C Y, et al. Study on prediction model of soil cadmium content moisture content correction based on GWO-SVR [J]. Acta Optica Sinica, 2020, 40(10): 1030002.
- [18] NIST atomic spectra database [DB/OL]. [2021-06-01]. https://physics.nist.gov/PhysRefData/ASD/lines_form.html.
- [19] 董美蓉, 韦丽萍, 陆继东, 等. 基于 K-CV 参数优化支持向量机的 LIBS 燃煤热值定量分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2019, 39(7): 2202-2209.
- Dong M R, Wei L P, Lu J D, et al. Quantitative analysis of LIBS coal heat value based on K-CV parameter optimization support vector machine [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2019, 39 (7): 2202-2209.
- [20] Wang Z, Afgan M S, Gu W L, et al. Recent advances in laser-induced breakdown spectroscopy quantification: from fundamental understanding to data processing [J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2021, 143: 116385.