

文章编号:1004-4213(2010)12-2134-5

激光诱导击穿光谱结合神经网络测定 土壤中的 Cr 和 Ba^{*}

沈沁梅,周卫东[†],李科学

(浙江师范大学 信息光学研究所,浙江 金华 321004)

摘 要:提出了一种基于人工神经网络的激光诱导击穿光谱技术实现元素成分高准确度定量分析的方法.采用基于动量和自适应学习速率梯度下降算法的反向传播神经网络,结合激光诱导击穿光谱技术的方法测定土壤中 Cr 和 Ba 元素的含量,得到了 Cr 和 Ba 的含量以及多次重复预测的相对标准偏差,并与采用传统的内标法得到的检测结果相比较.研究表明:基于动量和自适应学习速率梯度下降算法的反向传播神经网络分析方法,与激光诱导击穿光谱技术相结合能更好地实现对土壤样品中 Cr 和 Ba 元素的定量检测.相对内标法,神经网络分析方法与激光诱导击穿光谱技术相结合可以很明显地提高检测准确度和精密度,对采用激光诱导击穿光谱技术定量检测土壤重金属污染具有很好的应用价值.

关键词:光谱学;定量检测;激光诱导击穿光谱;神经网络;土壤;重金属

中图分类号:O433.4

文献标识码:A

doi:10.3788/gzxb20103912.2134

0 引言

激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术利用高强度脉冲激光激发样品产生等离子体,通过光谱仪获取原子和离子发射谱线从而进行分析,由分析线的位置及信号强度来鉴定物质的存在和进行检测^[1].LIBS技术具有无需复杂的样品预处理、操作快捷、能同时对多种元素进行分析等特点,非常适用于固体、液体、气体元素成分的实时检测.近年来,在环境检测、工业加工、生物医学研究、军事安全需要、宇宙开发、斑点分析、考古学研究和艺术品分析等诸多领域都得到了重要应用^[2].

国内外采用 LIBS 技术进行了不少有关土壤重金属污染检测的研究,并取得了许多研究成果^[3-7],也出现了一些新的提高检测灵敏度的方法^[8].由于土壤成分复杂,基体效应比较严重,采用 LIBS 技术和传统内标法测定土壤中的重金属通常准确度不高,精密度也较差.Yamamoto 等^[5]采用内标法分析土壤中 Cr、Ba,相对标准偏差分别为 18%和 9%.T. Hussain 等^[6]采用内标法分析土壤中 Cr、Ba,相

对误差分别为 8.82%和 12.1%.陈金忠等^[7]用内标法测定土壤样品中 Fe、Ti,相对误差分别为 8.35%和 22.3%.因此人们在不断寻求新的提高 LIBS 测定准确度的方法,人工神经网络(Artificial Neural Network, ANN)因其较强的分类和预测功能,在光谱分析中有重要的价值和前景^[9-10].2008 年,Edilene 等^[11]用 LIBS 技术结合基于动量的梯度下降算法反向传播(Back-Propagation, BP)ANN 的方法,检测土壤样品中的 Cu 元素,采用线性回归法和封装算法在整个光谱区域内找到若干波长的光谱峰作为神经网络的输入,用该方法找到的部分波长不是 Cu 的特征谱线,检测的相对误差在 2.15%~29.8%的范围内.

本文提出采用 LIBS 技术结合基于动量和自适应学习速率梯度下降算法的 BP ANN 的方法,对土壤中重金属元素 Cr 和 Ba 的含量进行检测.首先找到一条表征性好的待测元素的特征谱线,在保证整个谱峰轮廓完整的情况下对这个谱峰进行采样,将采到的 21 个点的光谱强度作为神经网络的输入.得到了较好的检测结果和多次重复预测的相对标准偏差,对 Cr 和 Ba 元素检测的相对误差分别低于 4.85%、8.63%,测量准确度优于上述对 Cu 元素的检测,30 次重复检测的相对标准偏差小于 9.48%.同时本文也采用传统内标法定量检测同样的样品做对照,结果表明 LIBS 技术结合 ANN 方法的检测结果明显优于内标法.

^{*}浙江省自然科学基金(Y1100286)、教育部科技计划重点项目(208056)、浙江省高校重大科技攻关项目(ZD2009006)和国家人事部留学人员科技活动项目择优资助

[†]Tel:0579-82298913

Email:wzdzhou@zjnu.cn

收稿日期:2010-08-10

修回日期:2010-09-17

1 神经网络算法

图 1 所示为 BP 神经网络^[12-13]原理和结构图. 原理图中,输入层神经元输入是权值(w_i)与输入(x_i)的乘积,这些权值输入的和与一个给定的阈值 b 作差,将此值输入到传输函数 $f(u)$,得到输出结果. 本文采用三层结构网络(输入层、隐含层、输出层),输入层与隐含层之间,隐含层与输出层之间的传输函数都为 $f(u)$. 同时,输入层,隐含层和输出层的结点(神经元)都由权值因子 w 和阈值因子 b 相联系.

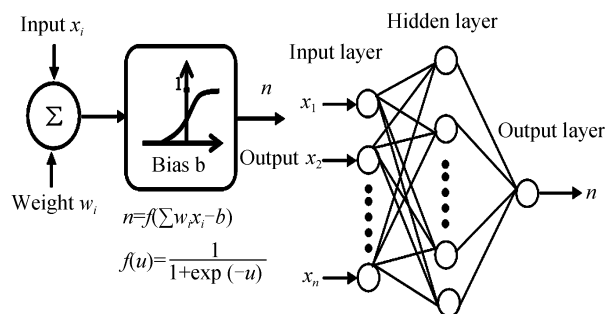


图 1 人工神经网络原理及结构图

Fig. 1 ANN principal and architecture

在学习过程中,权值和阈值不断进行调整,使得到的结果更接近真实值并尽可能减小误差函数值 E ,由式(1)给出

$$E = \sum_{k=1}^h (y_k - t_k)^2 \quad (1)$$

式中: t 是真实值, y 是预测值或网络输出值, h 是学习样本的个数,即训练集的个数. 当误差函数达到设定的最小值或训练次数达到最大训练次数时,网络训练结束. 本文用动量结合自适应学习速率梯度下降算法来调节权值和阈值. 调整公式为

$$\Delta w(k+1) = (1 - mc)lrE + mc\Delta w(k) \quad (2)$$

$$\Delta b(k+1) = (1 - mc)lrE + mc\Delta b(k) \quad (3)$$

式中: mc 是动量因子, lr 是学习速率, k 和 $k+1$ 分别代表当前迭代和下一次迭代.

2 实验设备与样品

2.1 实验装置

LIBS 实验装置如图 2,包括调 Q 脉冲 Nd:

YAG 激光器、光纤光谱仪、快速光电二极管、二维精密移动平台和数据采集计算机等. 激光器工作波长 1 064 nm,脉宽 10 ns,单脉冲能量 100 mJ,工作频率 1 Hz. 多通道快触发型小型光纤光谱仪(Avantes 公司)采用外触发采样方式工作,探测波长范围为 196~510 nm,光谱采样间隔小于 0.08 nm,积分时间为 2 ms. 快速光电二极管将激光器内部反射镜透射的约原能量 1% 的激光转换成脉冲电信号,用于触发光纤光栅光谱仪. 工作中,脉冲激光光束通过一个反射镜和一个焦距为 50 mm 的凸透镜后聚焦到样品表面产生激光等离子体,实验样品放在二维精密移动平台上,以保证每个激光脉冲打在样品的不同位置,为了提高等离子体信号的稳定性,将激光焦点距焦在样品表面下约 2 mm,石英光纤探头距靶点约 25 mm,与激光束夹角约 45°,并将接收的等离子体光辐射传导到光谱仪入口. 光谱仪被触发并通过适当内部延迟后,开始记录光谱并传给计算机处理.

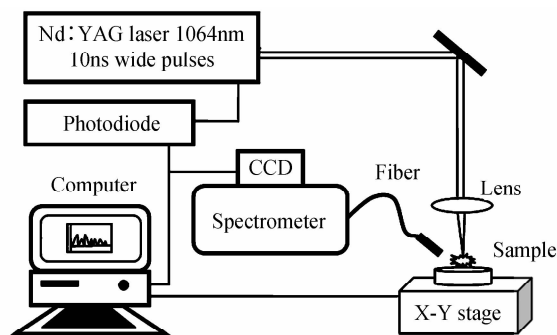


图 2 LIBS 原理图

Fig. 2 Experimental setup used in LIBS experiment

2.2 样品制备

实验样品采用在中国计量科学院购买的国家标准物质土壤样品 GBW07406、GBW07419、GBW07421、GBW07429,以及用这些标准样品按一定比例配置而成共 13 个样品. 每个样品用 $8.0 \text{ T} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的压力制成直径约 33 mm,厚约 2.5 mm 的圆片状样品,供实验使用. 各个样品中 Cr、Ba 的含量列在表 1 中.

表 1 土壤样品中 Cr 和 Ba 的浓度 ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

Table 1 Concentration of Cr and Ba in soil samples ($\mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$)

	#1	#2	#3	#4	#5	#6	#7	#8	#9	#10	#11	#12	#13
Cr	75	61	62	87	68	74	74.5	74.3	66	68.5	61.5	74.7	70
Ba	118	469	448	716	293.5	592.5	582	434.3	345	283	458.5	427.3	544.3

3 神经网络建模的结果与讨论

本文共有 13 个标准样品:其中 9 个用于训练

集,通过训练得到优化的神经网络结构;另外 4 个用于预测集(#10, #11, #12, #13),用优化后的网络模型对其中元素含量进行预测. 取 Cr I 425.43 nm

和 Ba II 455.40 nm 这两条谱线作为分析线,这两条谱线不存在其它谱线的干扰.为克服实验参量及环境的影响,选取在各样品中含量基本相等的 Si 元素作为参考元素,取分析线附近的 Si 谱线作为参考谱线,利用无干扰的 SiI 478.30 nm 谱线分别对 Cr、Ba 的这两条谱线进行强度归一化.取样品分析元素与参考元素的浓度比值作为最终的浓度标准值.在保证整个谱线轮廓完整的前提下,在分析线左右平均各取 10 个采样点,这 20 个点的强度和峰值强度组成 ANN 输入层 21 个神经元的输入矢量.为了避免由于峰值强度的大幅度变化而导致网络输出的不稳定性,将输入值归一化在 0 到 1 的范围内.输出层神经元个数为 1,输出结果即为所预测元素浓度.隐含层神经元数目是个不确定的网络结构参量,隐含层神经元数目如果太少,网络就无法进行训练;如果刚好能够进行训练则鲁棒性差,不能识别以前没有遇到的模式;该数目如果太多,会产生过拟合,导致预测结果不精确.本文隐含层神经元的个数在 10 到 63 之间取值,可得到最优的隐含层神经元数目和优

化的网络结构^[14].输入层与隐层、隐层与输出层之间的传递函数都用 logsig 函数,优化算法选用的是带动量因子的自适应学习率 BP 算法,该算法在传统 BP 算法基础上加入动量系数和自适应学习率,相比传统 BP 算法具有训练速度快和预测可靠性强的优点.训练时,最大迭代次数取 3 000 次,学习速率为 0.01,动量系数取 0.8,训练要求准确度为 0.000 1.

这里对每个元素的预测采用一个单独的网络,对预测集进行 30 次预测,取平均值作为预测样品中该元素浓度,元素 Cr、Ba 的浓度预测的结果分别列在表 2 和表 3 中.用 LIBS 结合 ANN 的方法预测土壤样品中 Cr、Ba 元素的浓度,检测结果与标准值的相对误差在 8.63% 以内.作为对比,本文用同样的训练集中 9 个标准样品得到了定标用的标准工作曲线,采用标准曲线法分析预测集 4 个样品中 Cr、Ba 元素的浓度,结果也列在表 2 和表 3 中. LIBS 结合 ANN 方法检测结果明显优于内标法的分析结果,具有更好的测量精确度.图 3 是不同样品元素含量

表 2 神经网络和定标曲线方法对 Cr(425.43 nm)/Si(478.30 nm)测定结果的比较

Table 2 Comparison of neural predictions with calibration curve analysis for Cr(425.43 nm)/Si(478.30 nm)

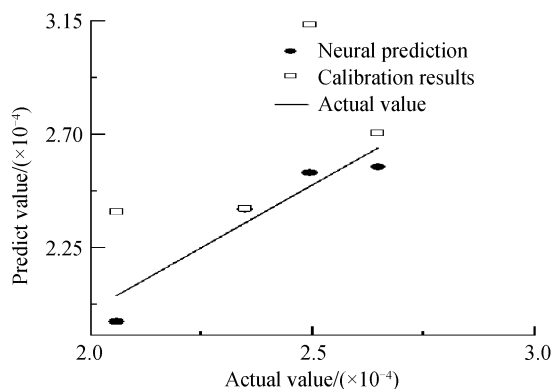
Sample	Chemical weight ratio	Neural network		Calibration	
		Predictions/(wt%)	Relative accuracy/(%)	Predictions/(wt%)	Relative accuracy/(%)
# 10	0.000 249	0.000 255	2.41	0.000 314	26.1
# 11	0.000 206	0.000 196	4.85	0.000 239	16.0
# 12	0.000 265	0.000 257	3.02	0.000 271	2.26
# 13	0.000 235	0.000 24	2.13	0.000 241	2.55

* Relative Accuracy = |Predicted value - Chemical Weight Ratio value| / Chemical Weight Ratio value

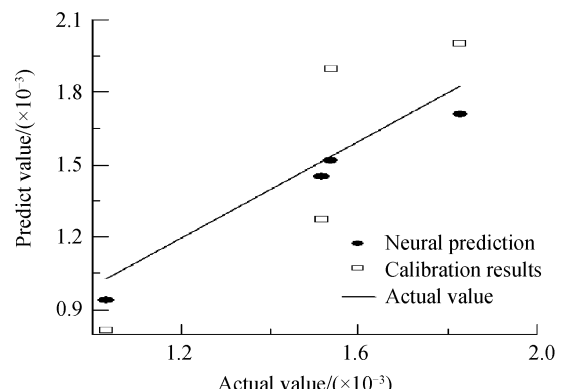
表 3 神经网络和定标曲线方法对 Ba(455.40 nm)/Si(478.30 nm)测定结果的比较

Table 3 Comparison of neural predictions with calibration curve analysis for Ba(455.40 nm)/Si(478.30 nm)

Sample	Chemical weight ratio	Neural network		Calibration	
		Predictions/(wt%)	Relative accuracy/(%)	Predictions/(wt%)	Relative accuracy/(%)
# 10	0.001 031	0.000 942	8.63	0.000 818	20.7
# 11	0.001 535	0.001 52	0.977	0.001 899	23.7
# 12	0.001 515	0.001 454	4.03	0.001 276	15.8
# 13	0.001 826	0.001 712	6.24	0.002 002	9.64



(a) Cr(425.43nm)/Si(478.30nm)



(b) Ba(455.40nm)/Si(478.30nm)

图 3 神经网络和定标曲线法测定结果与真实值的差异

Fig. 3 Variation of neural predictions and calibration results from the actual value

表 4 4 个土壤样品中 Cr 和 Ba 30 次预测的相对标准偏差

Table 4 RSD of 30 neural predictions for Cr and Ba in 4 soil samples

Element	RSD/(%)			
	# 10	# 11	# 12	# 13
Cr	2.69	0.268	8.62	2.17
Ba	9.48	6.74	3.21	1.76

与 Si 含量的归一化浓度理论值,以及采用 ANN 方法和内标法预测的结果,可以明显看出,总体上 ANN 的结果比内定标曲线方法得到的结果更加接近理论值.用 ANN 方法对待测样品中 Cr、Ba 两种元素进行多次重复预测的相对标准偏差见表 4,相对标准偏差小于 9.48%,具有较好的检测精密性.与文献[11]报道的结果相比,本文采用的神经网络输入方法具有一定的优越性.

由于传统的激光诱导击穿光谱技术内定标方法容易受基体效应的影响及由于样品表面不均匀、有杂质等原因,使得样品中重金属元素的含量与样品光谱强度之间存在着一定的非线性.用人工神经网络建立非线性模型,得到了较好的预测结果.用神经网络的方法得到 Cr 元素预测集的预测浓度和真实浓度之间的相关系数为 0.958,而用内定标方法为 0.608.对于 Ba 元素两种方法得到的相关系数分别为 0.992 和 0.9.结果表明,用神经网络的方法与 LIBS 技术结合建立的定量分析模型可靠性程度更高.

理论上,训练集样品个数越多建立的定标模型分析能力越强.然而,近两年国外研究结果表明,采用较少的已知样品,在一定程度上也能够取得较好的预测结果^[15-16].本研究工作中采用 9 个样品作为训练集样品,也取得了较为满意的预测结果.当然,若增加用于训练和预测的样品数目,则往往能得到更加稳定可靠的定量分析模型.此外,本课题组曾经采用交叉验证法,以样品(#5~#13)做训练集,样品(#1~#4)为预测集进行了预测,所得预测结果也很好.

4 结论

在 LIBS 技术对土壤样品的检测中,不同的样品有不同的化学组成,其物理特性和化学特性差异很大,基体效应影响较为严重,采用传统定标工作曲线法进行定量检测较为困难.本文运用 ANN 的预测功能,将 LIBS 技术与 ANN 相结合,对土壤中 Cr、Ba 进行测定,并与内定标曲线结果作比较.得到了预测样品的元素浓度,对金属 Cr、Ba 多次预测的相对标准偏差在 9.48%以内,30 次预测的结果与标

准值的相对误差分别低于 4.85%和 8.63%,总体上优于采用内标法的结果.研究结果表明,用 LIBS 技术结合 ANN 能够较好地实现对土壤中重金属元素含量的定量检测,在保证多次预测有较好的相对标准偏差的前提下,还能部分减小基体效应的影响,提高检测准确度,对于采用 LIBS 技术进行土壤污染的现场快速检测具有很好的应用价值.

参考文献

- [1] PASQUINI C, CORTEZ J, SILVA L M C, et al. Laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of the Brazilian Chemical Society*, 2007, **18**(3): 463-512.
- [2] HARMON R S, DELUCIA F C, MCMANUS C E, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy-An emerging chemical sensor technology for real-time field-portable, geochemical, mineralogical, and environmental applications[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, **21**(5): 730-747.
- [3] CORSI M, CRISTOFORETTI G, HIDALGO M, et al. Double pulse, calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy: A new technique for in situ standard-less analysis of polluted soils[J]. *Applied Geochemistry*, 2006, **21**(5): 748-755.
- [4] CHINNI R C, CREMERS D A, RADZIEMSKI L J, et al. Detection of uranium using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, **63**(11): 1238-1250.
- [5] YAMAMOTO K Y, CREMERS D A, FOSTER L E, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of solids using a long-pulse (150 ns) Q-switched Nd:YAG laser[J]. *Applied Spectroscopy*, 2005, **59**(9): 1082-1097.
- [6] HUSSAIN T, GONDAL M A. Monitoring and assessment of toxic metals in Gulf War oil spill contaminated soil using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Environmental Monitoring and Assessment*, 2008, **136**(1-3): 391-399.
- [7] CHEN Jin-zhong, SHI Jin-chao, ZHANG Xiao-ping. Quantitative analysis of Fe and Ti elements in soil samples using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Applied Laser*, 2007, **27**(1): 33-36.
陈金忠,史金超,张晓萍.激光等离子体光谱法定量分析土壤中元素 Fe 和 Ti[J]. *应用激光*, 2007, **27**(1): 33-36.
- [8] ZHOU Wei-dong, LI Ke-xue, SHEN Qin-mei, et al. Optical emission enhancement using laser ablation combined with fast pulse discharge[J]. *Opt Express*, 2010, **18**(3): 2573-2578.
- [9] EGAN W J, ANGEL S M, MORGAN S L. Rapid optimization and minimal complexity in computational neural network multivariate calibration of chlorinated hydrocarbons using Raman spectroscopy[J]. *Journal of Chemometrics*, 2001, **15**(1): 29-48.
- [10] FANG Li-min, FENG Ai-ming, LIN Min. Rapid prediction of total organic carbon content and CEC in soil using visible/near infrared spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2010, **30**(2): 327-330.
方利民,冯晋明,林敏.可见/近红外光谱快速测定土壤中的有机碳含量和阳离子交换量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2010, **30**(2): 327-330.
- [11] FERREIRA E C, MILORI D M B P, FERREIRA E J, et al. Artificial neural network for Cu quantitative determination in soil using a portable Laser Induced Breakdown Spectroscopy system[J]. *Spectrochimica Acta Part B*, 2008, **63**(10): 1216-1220.
- [12] BENARDOS P G, VOSNIAKOS G C. Optimizing

- feedforward artificial neural network architecture [J]. *Engineering Applications of Artificial Intelligence*, 2007, **20**(3): 365-382.
- [13] LEK S, PARK Y S. Encyclopedia of ecology[M]. Holland: Elsevier, 2008: 237-245.
- [14] CHAI Bing-hua, ZHAO Da-zun, LIAO Ning-fang, *et al.* Color appearance model based on artificial neural network [J]. *Optical Technique*, 2005, **31**(1): 127-129. 柴冰华, 赵达尊, 廖宁放, 等. 色貌模型的人工神经网络方法的研究[J]. *光子技术*, 2005, **31**(1): 127-129.
- [15] 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(1)-08011(5).
- [16] OH S Y, YUEH F Y, SINGH J P. Quantitative analysis of tin alloy combined with artificial neural network prediction [J]. *Appl Opt*, 2010, **49**(13): C36-C41.

Determination of Cr and Ba in Soil Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy with Artificial Neural Networks

SHEN Qin-mei, ZHOU Wei-dong, LI Ke-xue

(Institute of Information Optics, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China)

Abstract: A laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique based on artificial neural networks (ANN) is proposed for high accuracy elemental quantitative analysis. A combination method of laser induced breakdown spectroscopy with an artificial neural networks is employed to predict the concentrations of Cr and Ba in soil samples. A back-propagation algorithm with momentum coefficient and adaptive learning rate is used and served as a calibration strategy for LIBS. The quantitative results and relative standard deviation of repeated predictions are obtained. The results are compared with those obtained by conventional calibration curve methods. The results presented demonstrate that the combination method of LIBS with ANN performs better than conventional calibration curve methods in quantitative detection of Cr and Ba in soil with improved accuracy and measurement precision in terms of relative standard deviation. Furthermore, it is an excellent method for LIBS quantitative detection for heavy metal in soils.

Key words: Spectroscopy; Quantitative determination; Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS); Artificial Neural Networks(ANN); Soil; Heavy metal



SHEN Qin-mei was born in 1985. She received the B. S. degree from Xi'an University of Posts and Telecommunications in 2008. Now she is pursuing her M. S. degree and her research interests focus on the laser spectroscopy and spectral analysis.



ZHOU Wei-dong was born in 1966, and received his Ph. D. degree from Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences in 1997. He carried on his Postdoctoral research at University of Science and Technology of China and University of Birmingham in 1999 and 2001 respectively, and he has worked as a visiting researcher at University of California and the Ohio State University from 2002 to 2006. His main research interests focus on the laser spectroscopy and laser technology.