

doi:10.3788/gzxb20144309.0930002

# PLS 算法在激光诱导击穿光谱分析炉渣成分中的应用

陈兴龙<sup>1,2</sup>,董凤忠<sup>2,3</sup>,王静鸽<sup>2</sup>,倪志波<sup>2</sup>,贺文干<sup>2</sup>,付洪波<sup>2</sup>,徐骏<sup>4</sup>

(1 合肥工业大学 仪器科学与光电工程学院,合肥 230009)

(2 中国科学院安徽光学精密机械研究所,合肥 230031)

(3 中国科学技术大学 环境科学与光电技术学院,合肥 230026)

(4 上海卫星装备研究所,上海 200240)

**摘 要:**炉渣成分的实时在线检测是目前金属冶炼企业迫切需求的一项技术.本文利用激光诱导击穿光谱技术结合偏最小二乘回归模型对炉渣中的 CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe 进行定量分析.采用背景修正和基于等离子体成像强度的谱线归一化法对光谱进行预处理,有效提高了光谱强度的准确性和稳定性.利用 25 块已知成分的炉渣样品建立偏最小二乘回归定量分析模型,并用其预测另外 5 块样品成分. CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe 预测结果的平均相对误差分别为 4.7%、11.5%、17.9% 和 12.5%.实验结果表明,激光诱导击穿光谱结合偏最小二乘回归方法可实现炉渣成分实时在线检测.

**关键词:**光谱学;激光诱导击穿光谱;偏最小二乘;炉渣;归一化;定量分析;实时在线

**中图分类号:**0657.3 0433.1 TN247 **文献标识码:**A

**文章编号:**1004-4213(2014)09-0930002-5

## Slag Quantitative Analysis Based on PLS Model by Laser-induced Breakdown Spectroscopy

CHEN Xing-long<sup>1,2</sup>, DONG Feng-zhong<sup>2,3</sup>, WANG Jing-ge<sup>2</sup>, NI Zhi-bo<sup>2</sup>, HE Wen-gan<sup>2</sup>, FU Hong-bo<sup>2</sup>, XU Jun<sup>4</sup>

(1 School of Instrument Science & Opto-Electronic Engineering, Hefei University of Technology, Hefei 230009, China)

(2 Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China)

(3 School of Environment Science and Optoelectronic Technology, University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China)

(4 Shanghai Institute of Satellite Equipment, Shanghai 200240, China)

**Abstract:** On-line quantitative analysis of slag, which could greatly improve product quality and reduce energy consumption, is a highly demanded technique in metallurgic industry. Laser induced breakdown spectroscopy combined partial least squares regression model was proposed to determine the content of CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe in slag. Background correction and spectral normalization, which used plasma intensity as reference signal, were applied to improve spectral signal stability. 5 slag samples were analyzed by using the partial least squares regression model established with 25 slag elements-known samples. The mean prediction relative error of CaO, MgO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Fe was 4.7%, 11.5%, 17.9% and 12.5%, respectively. The experimental results indicate that laser-induced breakdown spectroscopy combined PLS is a potential tool for on-line quantitative analysis of slag.

**Key words:** Spectroscopy; LIBS; PLS; Slag; Normalization; Quantitative analysis; On-line

**OCIS Codes:** 300.6365; 300.2140; 100.2960

**基金项目:**国家自然科学基金(No. 11075184)资助

**第一作者:**陈兴龙(1986-),男,博士研究生,主要研究方向为光谱分析、光学检测技术. Email: xlchen@mail.hfut.edu.cn

**导师(通信作者):**董凤忠(1966-),男,研究员,博导,主要研究方向为高灵敏气体在线检测、工业过程控制、光纤传感等. Email: fzdong@aiofm.ac.cn

**收稿日期:**2014-01-22; **录用日期:**2014-02-28

<http://www.photon.ac.cn>

## 0 引言

在金属冶炼过程中,实时检测炉渣成分对于保证冶炼产品质量和降低能耗具有重要的意义.目前还没有一种合适的技术手段可以实现炉渣成份的实时在线检测.传统的化学分析方法,如硫酸钡称量法、变色酸光度法、燃烧碘量法、盐酸脱水称量法等,分析每一种元素都需要溶解样品,且不同元素的溶样方法各不相同,分析速度慢,投入人力多,并且污染环境<sup>[1]</sup>.采用X射线荧光光谱法(X-Ray Fluorescence, XRF)分析炉渣成分,比传统化学分析法缩短了分析周期,但是仍需要对样品进行研磨、压饼、制样,无法实现实时在线检测.

激光诱导击穿光谱(Laser-Induced Breakdown Spectroscopy, LIBS)技术利用高瞬时功率的激光脉冲轰击样品表面,将微量样品加热、电离产生等离子体,通过探测等离子体光谱,实现对样品成分的定性、定量分析.这种分析方法不需要制样,不需要接触样品,能实现多元素同时检测,是实现炉渣成分实时在线检测的极具潜力的技术手段.目前LIBS已经广泛运用于煤质在线检测<sup>[2-4]</sup>、岩石岩性识别<sup>[5]</sup>、土壤重金属污染检测<sup>[6-7]</sup>、火星矿物成分分析<sup>[8]</sup>等领域.

LIBS定量分析的依据是待分析元素的特征谱线强度和其质量分数(或者浓度)之间存在一定关系.理想情况下,两者之间成简单的线性关系.然而,实际实验中,谱线强度还受到诸多因素的影响,如激光能量、入射到样品表面的光斑大小、样品到聚焦透镜的位置、样品的烧蚀量、等离子体周边气体环境、样品的基质组成以及等离子体参数(温度、电子密度)等等<sup>[9-14]</sup>.特别是样品烧蚀量、等离子体温度和电子密度的变化导致了谱线强度的不稳定.所以,简单使用一条谱线强度对

元素含量的定标曲线做定量分析,准确度有限.

本文利用偏最小二乘(Partial Least Square, PLS)算法,建立了炉渣光谱的多元定量分析模型,对炉渣中Ca、Mg、Al、Fe四种元素进行了分析.每种元素各选取若干条特征谱线(包括原子线和离子线)作为PLS模型的自变量,四种元素的氧化物质量分数作为因变量.故此PLS模型不仅充分利用了某一元素的多条谱线信息,还考虑了不同元素之间的共存效应,即一种元素的含量可能会影响到另一种元素特征谱线的强度.另外,为了消除光谱背景对谱强度的影响和降低由烧蚀量变化导致的谱线强度起伏,用PLS建模前对光谱进行了背景修正和基于等离子体成像强度的谱线归一化处理.在采集等离子体光谱的同时,对等离子体进行成像,像面强度和等离子体烧蚀量、温度正相关,作为谱线归一化的参考信号可以在一定程度上提高信号稳定性.

需要指出的是,对于工业现场的熔融态炉渣,由于其粘滞系数大,炉渣成份并不均匀,而LIBS技术中激光光斑直径仅仅为几百微米量级,这需要进行多点扫描测量,从而提高测量结果的可靠性.本文作为一种分析方法研究,实验所用炉渣样品是经过处理的均匀饼状固态炉渣.

## 1 实验系统与方法

### 1.1 实验系统

实验装置如图1,光源为Nd:YAG激光器,单脉冲能量45 mJ,脉宽8 ns,脉冲重复频率设定在1 Hz.激光脉冲经过焦距为100 mm的透镜聚焦后轰击样品,产生等离子体.等离子体辐射一方面通过收集透镜耦合至光纤,传输至带有ICCD的中阶梯光栅光谱仪,进行光谱采集;同时通过一成像镜头对等离子体进行成像,图像用另一个ICCD相机进行记录.光谱仪的波长范

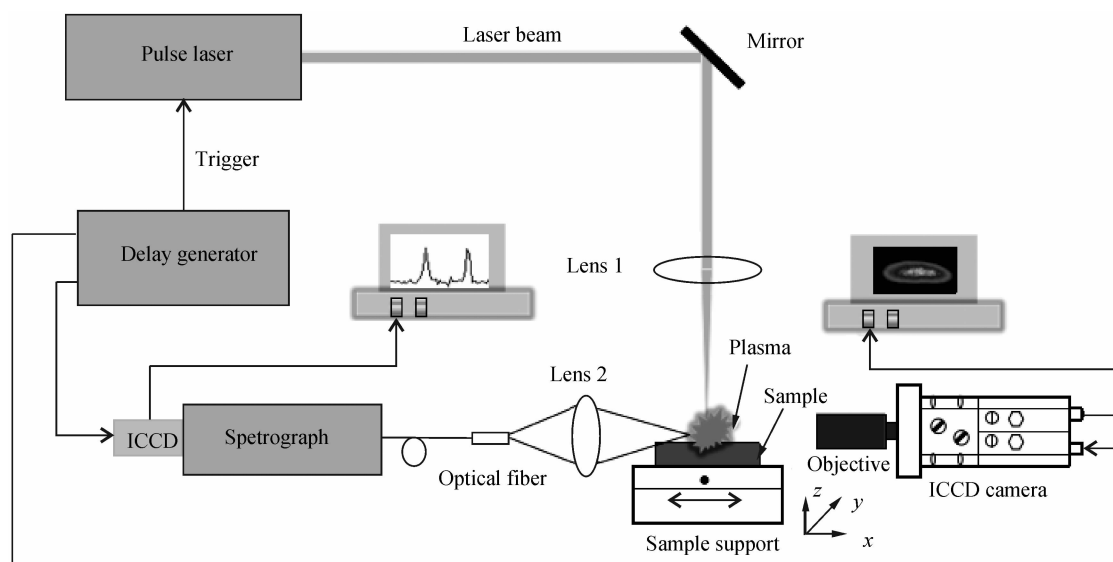


图1 系统装置

Fig. 1 Experimental setups

围设置为 250~900 nm,在此范围内波长准确度为 ±0.05 nm,成像镜头焦距 90 mm,放大倍率为 1 倍.光谱仪和成像相机通过脉冲延时发生器 DG645 进行同步触发,以保证采集光谱的时刻和成像时刻一致.实验设置的两台 ICCD 开启时刻相对于等离子体产生时刻延时均为 1 μs,积分时间为 20 μs.

为了避免样品成分的不均匀性引起的分析误差,对每块样品分别在五个位置进行检测,每个位置采用 10 幅光谱累加,最终五个位置的 50 幅光谱的平均,作为这个样品的分析光谱.获取光谱的同时对等离子体进行成像,进行成像的 ICCD 设置与采集光谱的 ICCD 设置完全保持一致.实验获取的等离子体图像如图 2.由图 2 可以看出,对于同一块样品,每次激光脉冲产生的等离子体大小、亮度并不完全一致.等离子体成像强度用成像面上全部像素强度之和表示.

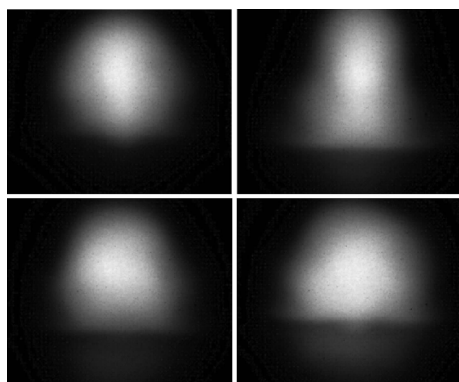


图 2 相同实验条件下拍摄的一块炉渣样品的四幅等离子体图像

Fig. 2 Four plasma images of a slag under the same experimental conditions

## 1.2 光谱预处理

对光谱的预处理包括背景修正和谱线归一化.由于激光诱导等离子体中存在韧致辐射,导致等离子体光谱中存在连续谱.同时,由于中阶梯光栅光谱仪在 250~900 nm 光谱范围内采用的是不同的衍射级次拼接而成,而不同级次衍射效率不同,导致连续光谱呈现波浪状.光谱分析所用的特征线状谱叠加在连续谱上,为了消除连续谱对特征谱线强度的影响,有必要对光谱进行背景修正.

利用极小值插值法拟合出连续谱背景,将其从光谱中扣除,可以消除由于连续光谱引起的波浪状基底.以炉渣的一段光谱为例,背景修正前波浪状基底很明显,修正后背景变得平直,如图 3.

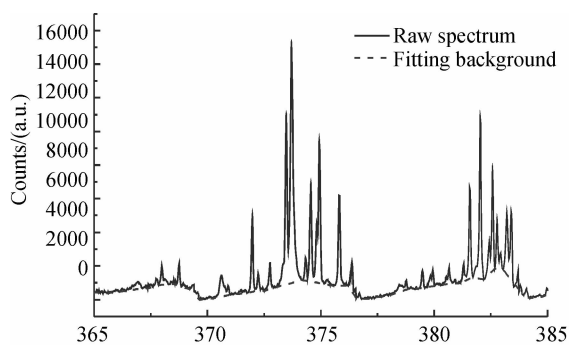
对经过背景修正后的光谱进行谱线强度归一化处理.采用等离子体成像强度作为参考信号对谱线强度归一化处理,即

$$\hat{I}_a = I_a / I_{\text{image}} \quad (1)$$

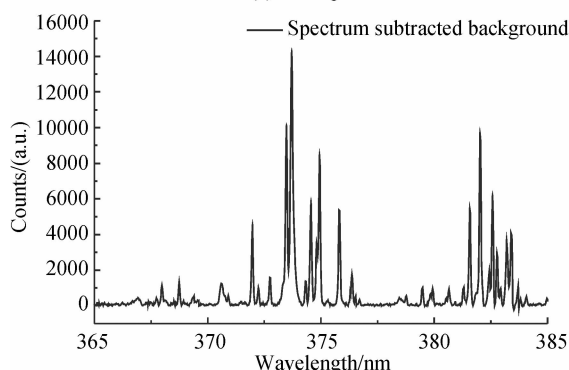
式中  $\hat{I}_a$  表示归一化后的分析谱线强度,  $I_a$  为原始谱线

强度,  $I_{\text{image}}$  表示等离子体成像强度.

对于同一样品连续用五十个脉冲得到五十幅光谱,计算其谱线强度的相对标准偏差(Relative Standard Deviation, RSD), RSD 的大小反映了谱线强度的波动性大小.通过比较归一化前后的 RSD,可以说明归一化提高谱线强度稳定性的效果.



(a) Raw spectrum



(b) With background corrected

图 3 炉渣样品光谱

Fig. 3 Spectrum of slag

## 1.3 PLS 建模

PLS 集合了多元线性回归和主成份分析两种方法的优点,最先成功运用于化学分析领域<sup>[15]</sup>.通过 PLS 算法建立了若干新变量,新变量是原变量的线性组合,新变量既尽可能大地携带了原变量的变异信息,同时也对因变量有很强的解释能力. PLS 模型可表示为

$$\begin{bmatrix} y_{11} & y_{12} & \cdots & y_{1q} \\ y_{21} & y_{22} & \cdots & y_{2q} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ y_{n1} & y_{n2} & \cdots & y_{nq} \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} x_{11} & x_{12} & \cdots & x_{1p} \\ x_{21} & x_{22} & \cdots & x_{2p} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ x_{n1} & x_{n2} & \cdots & x_{np} \end{bmatrix} \cdot \quad (2)$$

$$\begin{bmatrix} \beta_{11} & \beta_{12} & \cdots & \beta_{1q} \\ \beta_{21} & \beta_{22} & \cdots & \beta_{2q} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ \beta_{p1} & \beta_{p2} & \cdots & \beta_{pq} \end{bmatrix} + \begin{bmatrix} e_{11} & e_{12} & \cdots & e_{1q} \\ e_{21} & e_{22} & \cdots & e_{2q} \\ \vdots & \vdots & \cdots & \vdots \\ e_{n1} & e_{n2} & \cdots & e_{nq} \end{bmatrix}$$

式中  $y$  为因变量,  $q$  为因变量数目,  $x$  为自变量,  $p$  为自变量数目,  $n$  为建模所用样品数目,  $\beta$  为模型参数,  $e$  为模型残余误差.式(2)可用矩阵表示为  $Y = XB + E$ .

针对实验要分析的 Ca、Mg、Al、Fe 元素,选择表 1 所列的 11 条特征谱线作为分析线,其归一化后的强度

作为自变量矩阵  $X$ . 由于 Ca、Mg、Al 在炉渣中分布以 CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 的形式存在, 故用其氧化物含量代替元素含量, 再加上 Fe 元素含量, 共同作为因变量矩阵  $Y$ . 本实验共选用 25 块炉渣样品建模, 故  $n=25$ .

表 1 用于 PLS 建模的分析谱线

Table 1 The analytical lines selected for PLS model establishment

Species	Analytical lines/nm
Ca I	422.67, 445.47
Ca II	315.88
Mg I	285.21
Mg II	279.55, 280.27
Al I	396.15, 309.27
Fe I	404.58, 344.06
Fe II	274.93

11 个输入变量并不是完全独立不相关的, 同一种元素的各种成分含量之间也是有一定相关性的, 将四种成分含量作为一个整体, 通过 PLS 算法进行回归建模分析, 可以在一定程度上克服共存元素效应, 比起对各个因变量单独做多元回归效果要更好, 整体性更强, 分析结果也更准确.

## 2 结果与讨论

首先讨论基于等离子体强度的谱线归一化方法对提高光谱信号稳定性的作用. 对某一块炉渣样品连续五十个脉冲获得的五十幅光谱进行稳定性分析. 选取四种待分析元素的各一条特征谱线, 分别计算其谱线归一化前后的 RSD, 结果如表 2. 可见基于等离子体成像强度的谱线归一化方法, 可以在一定程度上提高光谱信号稳定性.

表 2 光谱归一化前后的 RSD 比较

Table 2 RSD of raw spectra and normalized spectra

Spectral lines/nm	RSD/%	
	Raw spectra	Normalized spectra
Ca I 422.67	5.5	4.0
Mg I 285.21	4.4	3.8
Al I 396.15	4.9	3.9
Fe I 404.58	5.2	4.3

对 30 块已知成分的炉渣样品进行分析, 其中 25 块用于建模, 5 块用于模型验证测试. 光谱经过预处理后选用表 1 所列的 11 条谱线强度作为自变量. 因为有 11 个自变量, 所以可以构造出 11 个 PLS 成分, 但是并不需要利用全部的十一个 PLS 成分. 从图 4 可以看出, 前五个成分就可以解释 97% 的  $Y$  的变异, 第六个成分以后对解释  $Y$  的变异贡献很小, 可以忽略. 故只选取前五个成分用于 PLS 模型中, 这样可以在基本不丢失信息的前提下简化模型结构.

确定了自变量、因变量和 PLS 成分数目后, 对 25 块炉渣样品建立 PLS 回归模型. 计算此回归模型对炉

渣中四种成分的预测值, 并与其参考值进行对比. 其中参考值是用 XRF 方法测得. 比较结果如图 5. 从图 5 中可以看出, 模型的预测值与参考值有着良好的一致性, 说明此 PLS 模型是有效的.

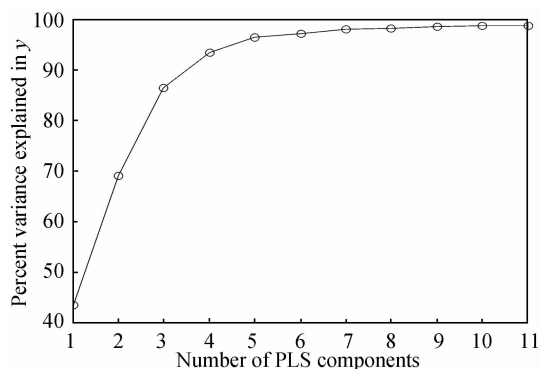


图 4 PLS 成分对因变量  $Y$  的解释程度

Fig. 4 The percent of variance explained in the response variable as a function of the number of component

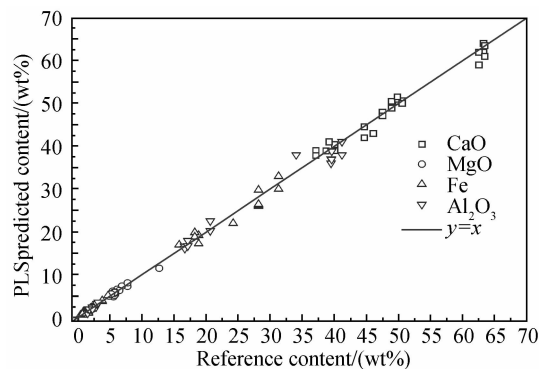


图 5 PLS 模型对炉渣成分的预测值和参考值比较

Fig. 5 Comparison of PLS predicted content and reference content

为了进一步验证此 PLS 模型预测准确度, 使用此模型预测另外 5 块验证用的炉渣样品成分, 预测结果如表 3. 从表 3 中可以看出, 元素含量越低, 测试结果的相对误差也就越大. CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 和 Fe 的平均测量相对误差分别为 4.7%、11.5%、17.9% 和 12.5%.

表 3 炉渣成分预测结果

Table 3 Prediction results of PLS model

samples		CaO/ (wt%)	MgO/ (wt%)	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> / (wt%)	Fe/ (wt%)
1 #	Reference	63.28	6.42	16.65	1.61
	PLS	58.77	6.10	14.89	1.31
2 #	Reference	37.09	2.36	1.50	31.30
	PLS	35.25	3.10	1.12	32.88
3 #	Reference	44.65	2.37	1.57	28.14
	PLS	47.54	2.14	0.99	28.83
4 #	Reference	38.68	12.67	2.97	24.20
	PLS	39.17	13.41	2.58	23.16
5 #	Reference	50.59	5.67	39.59	0.74
	PLS	52.64	6.01	41.11	0.50

### 3 结论

本文建立了一种偏最小二乘回归模型用于激光诱导击穿光谱定量分析炉渣成分,在PLS建模前用背景修正和基于等离子体成像强度的谱线归一化法对光谱进行了预处理,背景修正减小了等离子体辐射中连续光谱对特征谱线强度的影响,提高了谱线强度的准确性;基于等离子体成像强度的谱线归一化在一定程度上降低了由于样品烧蚀量变化和温度变化导致的谱线强度起伏,提高了光谱信号稳定性.利用25块炉渣样品建立了PLS回归模型,模型考虑了元素共存效应,将四种待分析元素作为整体进行建模.使用该模型对另外5块炉渣样品中的CaO、MgO、Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>和Fe的含量进行了预测,四种成分含量的平均预测相对误差分别为4.7%、11.5%、17.9%和12.5%.未来进一步提高测量准确度和重复性后,LIBS有望实现炉渣成分的实时在线检测.

#### 参考文献

- [1] 王海舟. 炉渣分析[M]. 北京:科学出版社,2006.
- [2] YUAN Ting-bi, WANG Zhe, LUI Siu-lung, *et al.* Coal property analysis using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2013, **28**(7): 1045-1053.
- [3] STIPE C B, MILLER A L, BROWN J, *et al.* Evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) for measurement of silica on filter samples of coal dust [J]. *Applied Spectroscopy*, 2012, **66**(11): 1286-1293.
- [4] ZHANG Lei, MA Wei-guang, DONG Lei, *et al.* Development of an apparatus for on-line analysis of unburned carbon in fly ash using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Spectroscopy*, 2011, **65**(7): 790-796.
- [5] CHEN Xing-long, DONG Feng-zhong, TAO Guo-qiang, *et al.* Fast lithology identification by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2013, **40**(12): 1215001-1.  
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): 1215001-1.
- [6] HADDAD J, VILLOT-KADRI M, ISMAEL 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*, 2012, **78-79**: 51-57.
- [7] LU Cui-Ping, LIU Wen-Qing, ZHAO Nan-Jing *et al.* Quantitative analysis of chrome in soil samples using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Acta Physica Sinica*, 2011, **60**(4): 045206.  
鲁翠萍,刘文清,赵南京等. 土壤重金属铬元素的激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. *物理学报*, 2011, **60**(4): 045206.
- [8] COLAO F, FANTONI R, LAZIC V, *et al.* Investigation of LIBS feasibility for in situ planetary exploration: An analysis on Martian rock analogues [J]. *Planetary and Space Science*, 2004, **52**(1): 117-123.
- [9] ANDREW J R, JILL R S. Effect of atmospheric conditions on LIBS spectra [J]. *Sensors*, 2010, **10**(5): 4907-4925.
- [10] CHEN Shi-he, LU Ji-dong, ZHONG Zi-ming, *et al.* Investigation on collection performances of plasma signal for pulverized particle coal flow in different optical collection [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **42**(3): 326-330.  
陈世和,陆继东,钟子铭,等. 不同收光方式下煤粉流的等离子体信号探测[J]. *光子学报*, 2013, **42**(3): 326-330.
- [11] ABDEL-SALAM ZA, NANJING Z, ANGOLS D, *et al.* Effect of experimental conditions on surface hardness measurements of calcified tissues via LIBS [J]. *Applied Physics B*, 2009, **94**(1): 141-147.
- [12] CORSI M, CRISTOFORETTI G, HIDALGO M, *et al.* Effect of laser-induced crater depth in laser-induced breakdown spectroscopy emission features [J]. *Applied Spectroscopy*, 2005, **59**(7): 853-860.
- [13] WAN Xiong, WANG Peng, WANG Qi, *et al.* Study on physical deviation factors on laser induced breakdown spectroscopy measurement [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, **33**(10): 2599-2602.  
万雄,王鹏,王琦,等. 激光诱导击穿光谱测量偏差的物理影响因素研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, **33**(10): 2599-2602.
- [14] CHEN Jin-zhong, MA Rui-ling, WANG Jing, *et al.* Effect of carbon chamber spatial confinement on metallic laser plasma radiation [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2013, **42**(12): 1392-1396.  
陈金忠,马瑞玲,王敬,等. 碳室约束对激光诱导金属等离子体辐射特性的影响[J]. *光子学报*, 2013, **42**(12): 1392-1396.
- [15] YAROSHCHYK P, DEATH D L, SPENCER S J. Comparison of principal components regression, partial least squares regression, multi-block partial least squares regression, and serial partial least squares regression algorithms for the analysis of Fe in iron ore using LIBS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2012, **27**(1): 92-98.