

激光诱导击穿光谱的飞灰碳含量定量分析方法

马维喆¹, 董美蓉^{1,3,4}, 黄泳如¹, 童琪¹, 韦丽萍^{1,2,3,4}, 陆继东^{1,3,4}

- (1. 华南理工大学 电力学院, 广东 广州 510640;
2. 威凯检测技术有限公司, 广东 广州 510663;
3. 广东省能源高效低污染转化工程技术研究中心, 广东 广州 510640;
4. 广东省能源高效清洁利用重点实验室, 广东 广州 510640)

摘要: 燃煤飞灰碳含量是影响锅炉工作效率的重要特性指标之一, 文中开展激光诱导击穿光谱技术 (LIBS) 实现飞灰未燃碳的定量分析方法研究, 为 LIBS 应用于飞灰含碳量的快速/在线检测奠定基础。根据所探测的 LIBS 特征光谱, 将线性和非线性化学计量学方法, 包括多元线性回归 (MLR) 和偏最小二乘回归 (PLSR) 线性分析分析方法, 以及非线性的极限学习机 (ELM) 和支持向量机回归 (SVR) 模型应用于飞灰未燃碳的预测分析中, 结合交叉验证法对模型进行验证。对比线性和非线性模型的结果可以看出, 非线性模型的预测结果明显优于线性模型, 其中采用基于 K-CV 参数优化的非线性 SVR 模型具有比较理想的分析结果, 有助于提高飞灰碳含量分析的精确度和准确度, 采用三折叠交叉验证法对模型进行验证, 得到模型的决定系数 R^2 均为 0.99, 相对偏差的平均值 ARD 分别为 1.54%、3.45%、3.51%, 相对标准误差 RSD 的平均值分别为 7.53%、2.89%、7.18%。

关键词: 光谱分析; 激光诱导击穿光谱; 燃煤飞灰; 未燃碳; 化学计量学方法

中图分类号: O433.4; O539; O561.3 **文献标志码:** A **DOI:** 10.3788/IRLA20200441

Quantitative analysis method of unburned carbon content of fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy

Ma Weizhe¹, Dong Meirong^{1,3,4}, Huang Yongru¹, Tong Qi¹, Wei Liping^{1,2,3,4}, Lu Jidong^{1,3,4}

- (1. School of Electric Power, South China University of Technology, Guangzhou 510640, China;
2. Vkan Certification & Technology Co., Ltd., Guangzhou 510663, China;
3. Guangdong Province Engineering Research Center of High Efficient and Low Pollution Energy Conversion, Guangzhou 510640, China;
4. Guangdong Province Key Laboratory of Efficient and Clean Energy Utilization, Guangzhou 510640, China)

Abstract: The unburned carbon content of fly ash is an important index for the working efficiency of the coal-fired boiler. In this work, laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) was applied to realize the quantitative analysis of unburned carbon in fly ash. Based on the detection of LIBS characteristic spectrum, the common chemometrics methods include linear model, such as multiple linear regression (MLR), partial least-squares regression (PLSR) and nonlinear model, such as extreme learning machine (ELM) model, support vector machine regression (SVR) model were proposed to the prediction analysis of unburned carbon in fly ash, and the cross-validation method was used to verify the model. The results show that the prediction results from nonlinear

收稿日期: 2020-12-11; 修订日期: 2021-02-17

基金项目: 国家自然科学基金面上基金 (51976064); 广东省基础与应用基础研究基金 (2020A1515010646)

作者简介: 马维喆, 女, 本科, 主要研究方向为能源与动力工程。

导师简介: 董美蓉, 女, 副教授, 博士生导师, 博士, 主要研究方向为激光诊断在燃烧领域的应用。

models are better than that of linear models, among which the SVR model based on K-CV parameter optimization is helpful to improve the prediction accuracy and accuracy of the content of unburned carbon in the fly ash. Based on the three-fold cross validation method, the R^2 of the model is 0.99, ARD is 1.54%, 3.45% and 3.51%, and the average value of RSD is 7.53%, 2.89%, 7.18%, respectively.

Key words: spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; fly ash; unburned carbon; chemometrics method

0 引言

燃煤飞灰含碳量作为影响燃煤锅炉工作效率的重要技术指标之一,不仅能够反映锅炉炉内燃烧状况,而且能够指导锅炉优化燃烧,因此飞灰未燃碳含量的准确测定对燃煤动力领域具有重要的意义^[1]。常用的测量方法主要有燃烧失重法、微波法、光声效应法、电容法、静电法、流化床二氧化碳法等^[2]。其中燃烧失重法在国内火电厂得到广泛应用,但此方法的缺点是取样间隔长、时滞性大,难以及时反映锅炉实时的燃烧工况,不能对锅炉运行提供有效、实时的指导。微波法是目前测量速度最快、商业程度最高的测量方法,在国内燃煤锅炉中得到广泛应用,但其存在易堵灰、煤种适应性差以及准确度不高等缺点。

激光诱导击穿光谱 (laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS) 是近年发展起来的一种典型的原子发射光谱测量方法,该技术通过高能脉冲激光与样品作用后,产生等离子体发射光谱信息,从而实现样品中多组分的同步快速分析,目前该技术已被尝试应用于各种工业过程的质量控制和过程监测^[3-9]。Body 等^[10-11]将 LIBS 技术应用于煤和矿石的多种元素 (Na、Ca、Mg、Fe、Al、Si、Ti、K) 的含量检测,测量的相对误差在 10% 以内。Chadwick 等^[12]将 LIBS 技术运用到低灰褐煤的化学分析中,实现了褐煤中 Ca、Al、Na、Fe、Mg、Si 元素的定量分析。Dong 等^[13-15]利用 LIBS 技术分别结合主成分分析 (PCA)、多元线性回归 (MLR)、支持向量机回归 (SVR)、基于主导因素偏差修正模型对煤中的挥发成分、热值、碳含量作定量分析,得到了理想的预测结果。Wang 等^[16]将 LIBS 技术与基于主导因素的偏最小二乘回归 (PLSR) 模型相结合对煤中碳含量作预测,得到定量分析模型的平均相对偏差为 1.51%~4.47%。Yan 等^[17]将 LIBS 技术与基于核的极限学习机模型 (kernel-based extreme learning machine, K-ELM) 相结合实现煤

中碳和硫的定量分析,得到碳的定量分析模型的相关系数为 0.9994,均方根误差为 0.3762%。

有研究者在 LIBS 检测燃煤飞灰碳含量方面开展了一系列的研究工作,Wang 等^[18]通过构建两级旋风测量系统,实现 LIBS 应用于燃煤飞灰样品的未燃碳含量测量,得到的 LIBS 预测值与离线标准方法得到的未燃烧碳含量之间的决定系数 (R^2) 为 0.9053。Yao 等^[19]提出通过 LIBS 直接测量气固两相流中飞灰未燃烧碳含量,结果表明,C 247.86 nm 归一化强度与未燃烧碳含量之间的 R^2 达到 0.98^[20]。同时还将 LIBS 技术运用到粉煤灰中包括碳含量等不同组分 (C、SiO₂、Al₂O₃、Fe₂O₃、CaO、MgO 和 TiO₂) 的检测和定量分析,结果证明了 LIBS 技术适用于粉煤灰多指标的快速测量,并具有良好的煤种适应性的能力^[21-22]。胡若木等^[23]运用 LIBS 结合 MLR 和 PLSR 对飞灰和煤粉的混合物的碳含量进行定量分析,得到的预测值与参考值之间的相对偏差在 9% 以内。沈跃良等^[24]分别用 NaSiO₃ 和 KNO₃ 作为粘合剂,利用 LIBS 对飞灰未燃碳含量进行检测,结果表明:使用 NaSiO₃ 为粘合剂的结果更精确,标准偏差都在 0.4% 之内。Zhang 等^[25]利用 LIBS 结合多元线性回归模型对飞灰未燃碳含量进行检测,构建了自动采样及检测装置,并建立了去除线中线的数学方法,检测结果的平均相对偏差为 3.81%。Liu 等^[26]利用不同宽度的脉冲激光结合 LIBS 对飞灰未燃碳含量进行检测,检测结果表明脉冲宽度为 1 ns 的脉冲激光效果更好,平均相对偏差基本上都在 10% 之内。

综上所述,目前基于 LIBS 的燃煤飞灰未燃碳含量检测所采用的定量分析方法主要是基于线性模型来展开的,而对非线性模型的研究和应用则相对较少和深入。随着相关智能算法的发展和应用,非线性模型也显现出了明显的优势。文中开展 LIBS 技术应用于燃煤飞灰碳含量的定量分析方法研究,进一步对比线性 (多元线性回归和偏最小二乘法) 和非线性模型

(极限学习机和支撑向量机)对飞灰未燃碳的预测能力和效果,旨在提高 LIBS 应用于飞灰碳含量分析中的准确度和精确度,为 LIBS 真正实现飞灰未燃碳的快速/在线检测奠定模型基础。

1 实验和方法

1.1 实验装置

实验采用美国 Applied Spectra 公司的 J200 LIBS 一体机分析装置^[27],其原理如图 1 所示。在该系统中,激光器采用工作波长为 266 nm、脉宽为 4 ns 的 Nd:YAG 调 Q 脉冲激光器,最大的激光输出能量为 18 mJ,脉冲频率为 1~10 Hz。从激光器出来的水平激光经过 45°反射镜后,再经聚焦透镜垂直聚焦到样品表面,聚焦的光斑直径可调范围为 55~150 μm。激光烧蚀样品产生的等离子体辐射信号经由光纤传输到检测波长范围为 185~1 045 nm 的六通道光谱仪,最小门宽为 1.1 ms,分辨率为 0.05 nm。为了实现多元素信息的同步获取且具有较高的信噪比,所采用的激光能量、延迟时间等参数是通过优化实验进行确定的,具体的设置参数为:激光能量为 18 mJ,光斑大小为 55 μm,脉冲频率为 2 Hz,延迟时间为 0.5 μs,积分时间为 1.1 ms (最小值)。

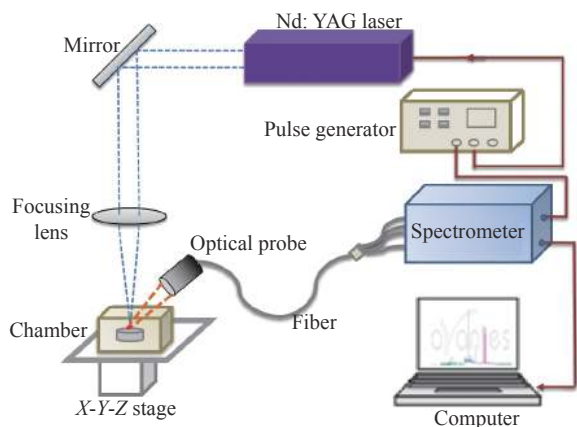


图 1 LIBS 系统原理图

Fig.1 Schematic diagram of LIBS system

1.2 实验样品

选取 4 种不同来源的燃煤飞灰样品,通过标准离线方法测得相应样品的碳含量。为了构建有效的飞灰含碳量的定量分析模型,将不同碳含量飞灰样品进行混合并配比得到 20 个具有一定碳含量浓度梯度的

飞灰样品,并对每个粉末状的飞灰样品称取 2 g 分别与 1 g 粘合剂 KBr 样品进行混合,便于压片处理,所得实验样品碳含量如表 1 所示。压片机所设置压力为 10 t(1 t=1 000 kg)、持续时间为 6 s,得到直径 25 mm、表面平滑的圆柱形样品,用于 LIBS 检测。实验过程中,以 3×3 的矩阵实现对每个飞灰样品的击打。为了对测量进行误差分析,取每 3 个位置光谱数据进行平均处理,从而得到每个样品的 3 次重复测量结果,用于评价模型的稳定性。同时为了对定量分析模型的有效性和稳定进行验证,随机选取 3 个样品作为测试集,剩下 17 个样品作为训练集样品,随机选取 3 次,用于对模型的三折叠交叉验证,以评估模型对不同样品的适应性和稳定性。

表 1 20 个燃煤飞灰样品的未燃碳含量

Tab.1 Unburned carbon content of twenty fly ash samples

Sample No.	Carbon content (wt.%)	Sample No.	Carbon content (wt.%)	Sample No.	Carbon content (wt.%)	Sample No.	Carbon content (wt.%)
#1	1.48	#6	3.27	#11	5.58	#16	8.20
#2	1.73	#7	3.68	#12	5.96	#17	8.64
#3	1.99	#8	3.97	#13	6.21	#18	9.03
#4	2.72	#9	4.46	#14	7.20	#19	9.51
#5	2.98	#10	4.89	#15	7.62	#20	10.43

1.3 数据处理方法

1.3.1 光谱数据预处理方法

LIBS 中所含的信息较多,光谱强度量级差别较大,因此有必要对原始光谱数据进行归一化预处理。通过获取不同样品的光谱数据形成光谱矩阵,其中,行代表样本数,列代表光谱像素数。为了防止强度较高的谱线强度信息在数据分析过程中的作用过分突出,从而使得样本某些原始信息丢失,需要对光谱矩阵进行归一化处理^[28]。具体步骤为:从 m 个不同样品中获取 m 组光谱数据,形成矩阵 X ;将矩阵 X 中每一列的数据按照公式 (1) 进行归一化到 $[-1, 1]$ 。

$$x^{norm} = \frac{2(x - x_{min})}{(x_{max} - x_{min})} - 1 \quad (1)$$

式中: x^{norm} 为归一化后的数据; x 为原始数据; x_{max} 为每列数据里最大的原始值; x_{min} 为每列数据里最小的原始值。

1.3.2 多元线性回归

多元线性回归是使用最小二乘法对多个自变量之间的关系进行建模的回归分析方法,用于获取自变量 x 与因变量 y 的关系,其线性回归模型可表示为^[29]:

$$y = \beta_0 + \beta_1 x_1 + \beta_2 x_2 + \dots + \beta_k x_k + \varepsilon \quad (2)$$

式中: $\beta_0, \beta_1, \beta_2, \dots, \beta_k$ 为回归系数; ε 为随机误差; k 为自变量个数。

1.3.3 偏最小二乘回归法

偏最小二乘回归分析是一种多因变量对多自变量的回归建模方法,算法在建立回归模型的过程中,提取出自变量和因变量中的主成分,同时确保提取出的主成分之间的相关性最大化。该算法在分解自变量矩阵 \mathbf{X} 和因变量矩阵 \mathbf{Z} 的过程中同时考虑它们之间的线性相关性^[30]。PLSR 根据公式 (3) 和公式 (4) 分别对 \mathbf{X} 和 \mathbf{Z} 进行分解:

$$\mathbf{Z} = \mathbf{U}\mathbf{Q}^T + \mathbf{E}_Z \quad (3)$$

$$\mathbf{X} = \mathbf{T}\mathbf{P}^T + \mathbf{E}_X \quad (4)$$

式中: \mathbf{Q} 和 \mathbf{P} 为 \mathbf{Z} 和 \mathbf{X} 的载荷矩阵; \mathbf{U} 和 \mathbf{T} 为得分矩阵; \mathbf{E}_Z 和 \mathbf{E}_X 为误差矩阵。

根据 \mathbf{T} 和 \mathbf{U} 之间的线性关系,结合 \mathbf{P} 所获得未知独立变量矩阵 \mathbf{X} 、未知的得分矩阵 \mathbf{T} ,进而可以通过公式 (5) 计算未知因变量矩阵:

$$\mathbf{Z}_{\text{PLSR}} = \mathbf{T}\mathbf{B}\mathbf{Q} \quad (5)$$

1.3.4 极限学习机

极限学习机分析方法是一种新型的快速学习算法,是求解单隐层神经网络的算法^[31-33]。假设样本 $(X_j, Y_j), j = 1, 2, \dots$, 对于拥有 L 个隐含层节点的神经网络可表示为:

$$\sum_{i=1}^L \beta_i g(\mathbf{W}_i \cdot \mathbf{X}_j + b_i) = y_j \quad (6)$$

式中: $g(x)$ 为激活函数; \mathbf{W}_i 为输入权重, $\mathbf{W}_i = [w_{i1}, w_{i2}, \dots, w_{im}]^T$; β_i 为输出权重; b_i 为第 i 个隐层单元的偏置。

通过确定 \mathbf{W}_i 和 b_i , 输出矩阵 \mathbf{Y} 也可被唯一确定,从而可以转化为对线性系统的求解,以确定输出权重,如公式 (7) 所示:

$$\hat{\beta} = \mathbf{H}^{-1}\mathbf{Y} \quad (7)$$

式中: \mathbf{H} 为隐层节点的输出矩阵; \mathbf{Y} 为期望输出; \mathbf{H}^{-1} 为 \mathbf{H} 的广义逆矩阵。

1.3.5 支持向量机回归

支持向量机 (support vector machines, SVM) 分析本身是针对二分类问题提出的,其核心是结构风险最小化原则^[32]。当支持向量机应用于数据回归时被称作支持向量机回归 (SVR)。SVR 可以通过映射函数将数据集从非线性低维空间映射到线性高维特征空间,在特征空间对数据进行回归,从而处理具有不同核函数的输入数据集的非线性关系。对于样本 (x_i, y_i) 的具体回归形式可表示为:

$$\min_{w,b} \frac{1}{2} \|\mathbf{w}\|^2 + C \sum_{i=1}^k l_i(f(x_i) - y_i) \quad (8)$$

式中: C 为惩罚因子; l_i 为不敏感损失函数; $f(x_i) = \mathbf{w}^T \phi(x) + b$ 。

引入松弛变量,根据相关的约束条件可以求解得到:

$$f(x) = \sum_{i=1}^k (\hat{\alpha}_i - \alpha_i) \kappa(x_i, x) + b \quad (9)$$

式中: $\kappa(x_i, x)$ 为核函数; α 为拉格朗日因子。由于 LIBS 光谱数据包含信息众多,所探测到的光谱数据不仅包含了各主要元素的特征谱线,还包含了噪声、背景等信息。致使所采用的核函数需适用于非线性回归且对数据中存在的噪声有较好的抗干扰能力,因此,文中选择高斯径向基核函数 (RBF),如公式 (10) 所示:

$$\kappa(x_i, x) = \exp\left(-\frac{\|x_i - x\|^2}{2\sigma^2}\right), g = \frac{1}{2\sigma^2} \quad (10)$$

式中: σ 为高斯核函数唯一的超参数。另外,影响 SVR 模型的主要参数为误差惩罚参数 C 以及核参数 g , C 、 g 参数的选取直接影响到 SVR 模型的预测性能,因此在建立 SVR 模型之前,需要进一步对 C 、 g 参数进行优化。

K-CV 参数优化方法是基于交叉验证 (cross validation, CV) 思想下的一种网格寻优方法。K-CV 参数优化方法的原理是将样本分成 K 组,将每组子集的样本分别作一次测试集,同时将其余的 $K-1$ 组子集的样本作为训练集,共可获得 K 个模型,其对应测试集的回归均方误差的均值作为回归性能判断指标。在文中实验中,经过对不同 K 值得到的模型进行比较, K 取 5 时,最低均方误差最小。

1.4 模型评价指标

文中所采用的评价指标有: 相对偏差 RD、决定

系数 R^2 和相对标准误差 RSD。

其中, 相对偏差为:

$$RD = \frac{|\tilde{y}_i - y_i|}{y_i} \times 100\% \quad (11)$$

决定系数为:

$$R^2 = \frac{\left(\sum_{i=1}^k (y_i - \tilde{y}_i)(\tilde{y}_i - \bar{y}) \right)^2}{\sum_{i=1}^k (y_i - \bar{y})^2 \sum_{i=1}^k (\tilde{y}_i - \bar{y})^2} \quad (12)$$

式中: $y_i, \tilde{y}_i, \bar{y}, \bar{\tilde{y}}$ 分别为第 i 组飞灰碳含量的真实值、预测值、真实值的平均值、预测值的平均值。

利用回归模型分别得到出每个位置的碳含量预测值, 则每一组飞灰碳含量的标准偏差 S 可由公式 (13) 表示:

$$S = \sqrt{\frac{\sum_{j=1}^n (\tilde{y}_j - \bar{y}')^2}{n-1}} \quad (13)$$

式中: \bar{y}_j 为每三个位置预测值的平均值, \bar{y}' 为九个位置预测值的平均值, $n = 1, 2, 3$ 。则可得相对标准误差为:

$$RSD = \frac{S}{\bar{y}'} \times 100\% \quad (14)$$

2 结果讨论

2.1 燃煤飞灰样品的 LIBS 光谱分析

燃煤飞灰样品是煤燃烧后的主要产物, 煤样中的物质主要包括有机物和矿物质形态, 燃烧产物飞灰样品中不存在有机物形态, 同时原煤中的矿物质也分解变成了相应的氧化物, 但所含的元素种类依然众多, 主要以矿物质元素为主, 同时有未燃碳。激光与物质相互作用后产生的等离子体, 其在冷却过程中, 所含的不同种类元素发出的原子光谱频率和强度不同, 如图 2 所示为实验所获得的 #1 飞灰样品的 LIBS 光谱图, 其中光谱数据的波段范围为 180~1040 nm, 包含了主要的非金属元素 (如 C、O、N、Si) 和金属元素 (如 Al、Ca、Fe、Mg 等), 其中 N 元素主要来源于空气中的氮气。从中可以看出, 样品中不同波长点 (即不同维度) 的光谱强度数值量级差别较大, 因此采用公式 (1) 对所探测到的光谱进行归一化处理。同时由于输入模型的变量个数相对于样本数较多时, 会导致数

据难以理解、计算量大、训练时间长, 且模型易产生过拟合现象^[33-34]。因此有必要确定合适的输入模型变量, 用于提高定量分析模型的精度。对于飞灰样品中碳元素的激发, 不仅跟元素本身的激发特性有关, 还受样品特性以及其他元素的影响, 因此在构建碳元素的定量分析模型时, 不仅需要考虑到碳元素的激发谱线信息 (CI 193.66 nm, CI 247.877 nm), 还要考虑其他元素的信息。根据激光与飞灰样品作用后的光谱特性, 选择样品各主要元素的特征谱线信息, 如表 2 所示, 通过归一化处理作为变量, 用于建立飞灰碳含量的定量分析模型。

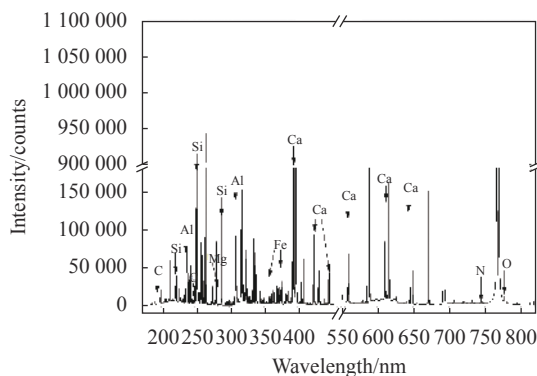


图 2 飞灰样品 (#1) 的 LIBS 光谱图

Fig.2 LIBS spectrum of fly ash sample(#1)

表 2 飞灰样品各元素特征谱线

Tab.2 Characteristic spectral lines of fly ash samples

Element	Characteristic spectral line/nm
C	193.66, 247.877
N	744.333, 746.932
O	777.21
Si	205.898, 221.167, 221.698, 251.669, 251.983, 252.423, 252.863, 288.165
Fe	248.827, 249.081, 371.952, 373.452, 373.702, 374.534, 374.949, 375.862
Ca	393.356, 396.808, 422.649, 442.577, 443.52, 445.472, 558.857, 610.351, 612.3, 616.278, 643.99, 646.305, 649.433
Al	236.787, 237.24, 257.551, 308.223, 309.311, 394.402, 396.167
Mg	277.976, 285.207, 516.709, 517.316, 519.392

2.2 基于线性回归模型的飞灰碳含量定量分析

利用获得的特征光谱信息分别建立基于线性回归的 MLR 和 PLSR 定量分析模型, 再对各模型进行三折叠交叉验证, 所得结果分别如图 3、图 4 所示, 同

时模型的评价指标汇总于表 3。从中可以看出,不同交叉验证的 MLR 定量分析模型的 R^2 均超过 0.95, ARD (即表中 RD 的平均值) 分别为 2.46%、8.97%、5.84%, RSD 平均值分别为 14.39%、18.59%、12.03%, 而 RD 分别为 2.46%、8.97%、5.84%; 所构建的基于特征谱线的 PLSR 定量分析模型的 R^2 均为 0.99, ARD 分别为 12.18%、27.97%、15.60%, 而 RD 分别为 13.06%、9.26% 和 6.48%。对比 PLSR 和 MLR 可知, 采用 MLR 构建定量分析模型时, 不管是对预测样本还是对定标样

本, 结果的偏差都较大, 主要是因为该方法是直接选用归一化的原始谱线强度作为变量, 因此谱线强度本身的波动性就直接影响到最终结果的稳定性。而 PLSR 方法是对所输入的变量进行主成分分析, 因此可以有效减少这种偏差, 同时对定标本身样品也能得到较好的拟合关系, 但是预测能力相比于 MLR 没有较大的提升。总体而言, 从交叉验证的结果可以看出, 基于常规线性模型的飞灰碳含量的定量分析结果预测准确度和精确度有待进一步提高。

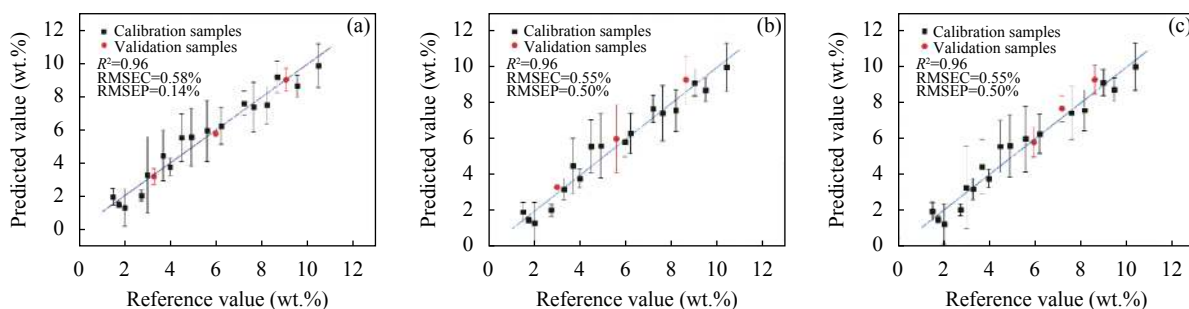


图 3 飞灰碳含量基于 MLR 模型的交叉验证结果一 (a)、二 (b)、三 (c)

Fig.3 Cross validation results of carbon content in fly ash based on MLR model 1 (a), 2 (b), 3 (c)

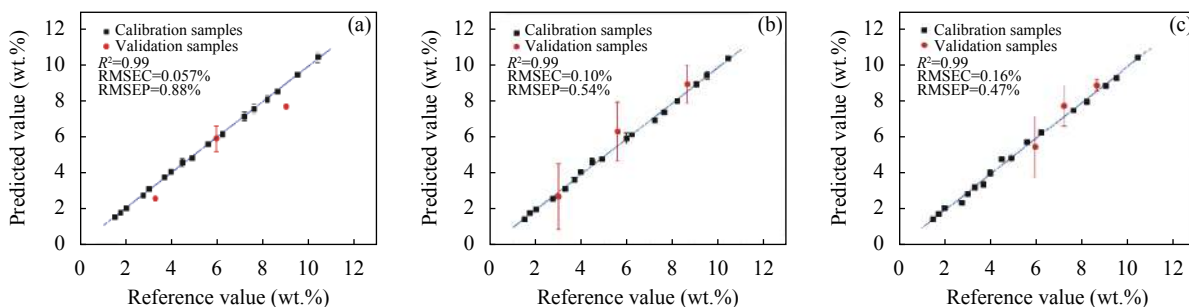


图 4 飞灰碳含量基于 PLSR 模型的交叉验证结果一 (a)、二 (b)、三 (c)

Fig.4 Cross validation results of carbon content in fly ash based on PLSR model 1 (a), 2 (b), 3 (c)

2.3 基于非线性回归模型的飞灰碳含量定量分析

进一步利用所获得的特征谱线信息分别建立基于非线性模型 ELM 和 SVR 的定量分析模型。其中采用非线性 ELM 法进行建模, 得到的结果分别如图 5 和表 4 所示。从中可以看出, 通过对模型的三折叠交叉验证, 得到 ELM 模型的 R^2 均为 0.99, ARD 分别为 7.29%、8.26%、9.06%, RSD 平均值分别为 9.21%、8.15%、6.84%, 说明 ELM 法对预测集的准确性和精确性较线性模型有了一定的改善。同时发现, 采用该方法总体上可以有效减少模型的相对标准偏差, 不管是对定标

样品还是对预测样品, 偏差都较小, 除了在交叉验证结果二, 有一个样品出现最大偏差 RD 为 22.59% 之外, 这说明采用该方法对样品具有一定的选择性。

为了构建有效的 SVR 模型, 采用 K-CV 参数优化对模型参数进行寻优, 以样品光谱数据的训练集、测试集在 K-CV 验证过程中得到的最低均方误差 (CVmse) 为指标, 设置 C 值、 g 值的优化区间分别为 $[2^{-10}, 210]$ 和 $[2^{-12}, 212]$, 所得优化后的 C 和 g 值分别为 1024 和 0.00195, 1024 和 0.00391, 1024 和 0.00195。基于此所构建的 SVR 模型的飞灰碳含量定量分析结

表 3 飞灰碳含量基于 MLR、PLSR 模型的预测结果

Tab.3 Prediction results of fly ash carbon content based on MLR and PLSR models

		MLR			PLSR			
		$R^2=0.96$			$R^2=0.99$			
Sample No.	Reference value	Predicted value	RD	RSD	Predicted value	RD	RSD	
Cross validation results1	6	3.27%	3.15%	3.57%	18.93%	2.49%	23.79%	7.66%
	12	5.96%	5.74%	3.66%	15.15%	5.90%	0.93%	27.61%
	18	9.03%	9.01%	0.16%	9.10%	7.72%	14.46%	1.28%
	Average value	-	-	2.46%	14.39%	-	13.06%	12.18%
		$R^2=0.96$			$R^2=0.99$			
Sample No.	Reference value	Predicted value	RD	RSD	Predicted value	RD	RSD	
Cross validation Results2	5	2.98%	3.32%	11.46%	6.62%	2.72%	8.67%	46.92%
	11	5.58%	6.02%	7.74%	33.39%	6.39%	14.42%	25.78%
	17	8.64%	8.97%	7.26%	15.77%	9.05%	4.70%	11.20%
	Average value	-	-	8.97%	18.59%	-	9.26%	27.97%
		$R^2=0.96$			$R^2=0.99$			
Sample No.	Reference value	Predicted value	RD	RSD	Predicted value	RD	RSD	
Cross validation results3	12	5.96%	5.81%	2.42%	15.15%	5.51%	7.46%	28.95%
	14	7.20%	7.71%	7.06%	10.74%	7.81%	8.41%	14.16%
	17	8.64%	9.34%	8.05%	10.19%	8.95%	3.58%	3.68%
	Average value	-	-	5.84%	12.03%	-	6.48%	15.60%

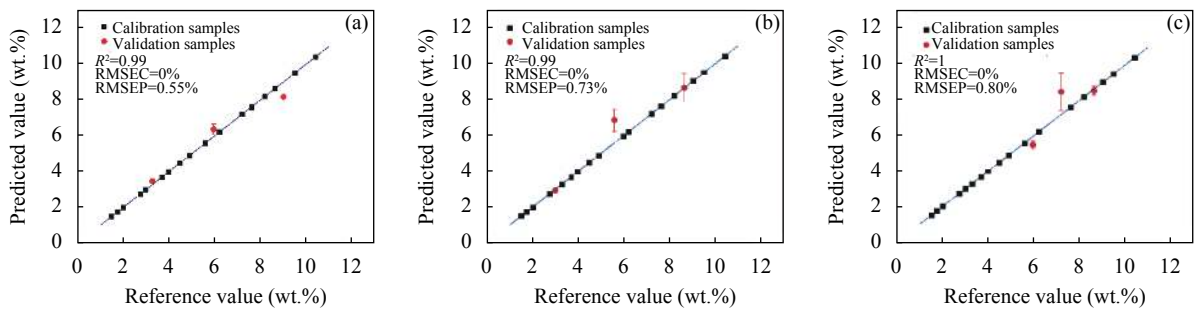


图 5 飞灰碳含量基于 ELM 模型的交叉验证结果一 (a)、二 (b)、三 (c)

Fig.5 Cross validation results of carbon content in fly ash based on ELM model 1 (a), 2 (b), 3 (c)

果如图 6 和表 4 所示, 其中模型的 R^2 均为 0.99, ARD 分别为 1.54%, 3.45%, 3.51%, RSD 的平均值分别为 7.53%, 2.89%, 7.18%。显然, 与 ELM 模型相比, 基于 K-CV 参数优化的 SVR 模型不管是对定标样品本身, 还是对预测样品均可得到更为理想的分析结果, 具有较好的预测能力, 可进一步有效提高燃煤飞灰碳含量地预测准确度和精确度。

由于文中所采用的样本数量不是足够多, 而 LIBS 变量较多, 即对于多变量少样本特性的飞灰 LIBS 数

据, 常规的线性模型以及 ELM 模型都容易产生过拟合现象, 而 SVR 是基于小样本统计理论的基础之上的, 可以实现多变量、少样本数据的回归关系, 是结构风险最小化的近似实现, 其能够根据有限的样本信息在学习能力和泛化能力之间取得平衡^[35-36], 更适用于少样本、多变量数据的分析。再者, 由于 SVR 模型在核函数在线性可分的情况下直接求解对应的高维空间的决策问题, 是一个凸优化问题, 因此局部最优解一定是全局最优解。

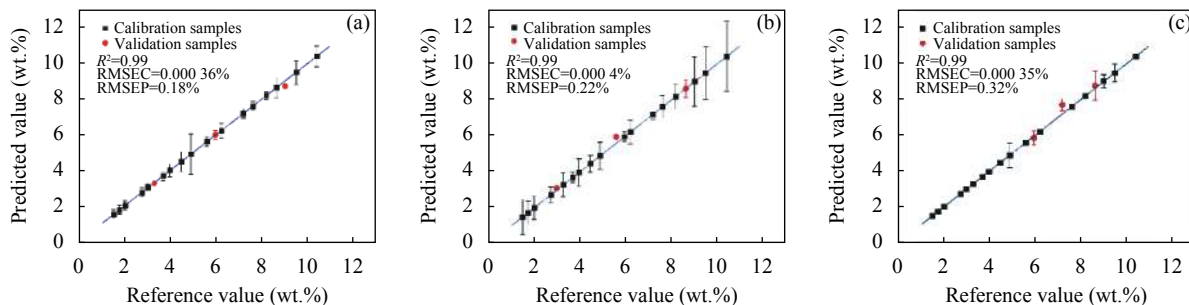


图 6 飞灰碳含量基于 SVR 模型的交叉验证结果一 (a)、二 (b)、三 (c)

Fig.6 Cross validation results of carbon content in fly ash based on SVR model 1 (a), 2 (b), 3 (c)

表 4 飞灰碳含量基于 ELM、SVR 模型的预测结果

Tab.4 Prediction results of carbon content in fly ash based on ELM and SVR models

		ELM			SVR			
		$R^2=0.99$			$R^2=0.99$			
Sample No.	Reference value	Predicted value	RD	RSD	Predicted value	RD	RSD	
Cross validation results 1	6	3.27%	3.45%	5.51%	3.13%	3.24%	1.02%	6.32%
	12	5.96%	6.37%	7.00%	17.53%	5.97%	0.25%	7.18%
	18	9.03%	8.18%	9.35%	6.97%	8.72%	3.36%	9.10%
	Average value	-	-	7.29%	9.21%	-	1.54%	7.53%
Cross validation results 2	5	2.98%	2.92%	1.99%	2.63%	3.09%	3.83%	1.17%
	11	5.58%	6.84%	22.59%	12.51%	5.94%	6.41%	1.99%
	17	8.64%	8.66%	0.19%	9.31%	8.63%	0.10%	5.51%
	Average value	-	-	8.26%	8.15%	-	3.45%	2.89%
Cross validation results 3	12	5.96%	5.46%	8.27%	4.10%	5.86%	1.64%	6.90%
	14	7.20%	8.49%	17.89%	13.41%	7.72%	7.22%	4.45%
	17	8.64%	8.55%	1.03%	3.01%	8.79%	1.67%	10.20%
	Average value	-	-	9.06%	6.84%	-	3.51%	7.18%

3 结 论

文中开展了基于 LIBS 技术的燃煤飞灰未燃碳含量的定量分析方法研究,选用电厂常见燃煤飞灰样品,配置得到 20 个不同碳含量的样品进行实验分析。通过对激光诱导飞灰样品的等离子体发射光谱特性的深入分析,采用合适的归一化方法对原始光谱数据进行预处理,然后将四种常见的线性与非线性分析方法,包括 MLR、PLSR、ELM 和 SVR 等,应用于模型的构建和预测结果的分析中,并结合交叉折叠验证

的方法对模型进行了验证。结果表明,相较于常规的线性模型 (MLR、PLSR),非线性模型 (ELM、SVR) 能够有效提高定量分析结果的准确度和精确度。其中基于 K-CV 参数优化的非线性 SVR 模型的三折叠交叉验证过程中,得到模型的 R^2 均为 0.99,ARD 分别为 1.54%, 3.45%, 3.51%,RSD 的平均值分别为 7.53%, 2.89%, 7.18%。通过对比研究可知,采用该方法能在一定程度上提高燃煤飞灰碳含量的预测准确度和精确度,得到较为理想的分析结果,可以构建有效的 LIBS 实现飞灰未燃碳的定量分析模型。

参考文献:

- [1] He Feng. Prediction of unburned carbon in flue dust and evaluation of measurement uncertainty [J]. *Industrial Control Computer*, 2020, 33(4): 21-23. (in Chinese)
- [2] Cheng Qiming, Hu Xiaoqing, Wang Yingfei, et al. Summary of measurement methods of carbon in fly ash [J]. *Journal of Shanghai University of Electric Power*, 2011, 27(5): 519-524. (in Chinese)
- [3] Wang Z, Yuan T B, Hou Z Y, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy in China [J]. *Frontiers of Physics*, 2014, 9(4): 419-438.
- [4] Deguchi Y, Noda M, Fukuda Y, et al. Industrial applications of temperature and species concentration monitoring using laser diagnostics [J]. *Journal of Bacteriology*, 2002, 190(7): 2637-2641.
- [5] Noda M. Detection of carbon content in a high-temperature and high-pressure environment using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Spectrochim Acta Part B*, 2002, 57(4): 701-709.
- [6] 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.
- [7] Blevins L G, Shaddix C R, Sickafoose S M, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy at high temperatures in industrial boilers and furnaces [J]. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6107-6118.
- [8] Li Yufang, Zhang Lei, Gong Yao, et al. Development of a laser on-line cement raw material analysis equipment [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(5): 1494-1499. (in Chinese)
- [9] Zhang Xinhua, She Mingjun, Zhang Yanshu, et al. The progress and potential of the application of laser technology in mud logging [J]. *Petroleum Drilling Techniques*, 2018, 46(6): 111-117. (in Chinese)
- [10] Body D, Chadwick B L. Optimization of the spectral data processing in a LIBS simultaneous elemental analysis system [J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(6): 725-736.
- [11] Body D, Chadwick B L. Simultaneous elemental analysis system using laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Review of Scientific Instruments*, 2001, 72(3): 1625-1629.
- [12] Chadwick B L, Body D. Development and commercial evaluation of laser-induced breakdown spectroscopy chemical analysis technology in the coal power generation industry [J]. *Applied Spectroscopy*, 2002, 56(1): 70-74.
- [13] Dong M R, Lu J D, Yao S C, et al. Application of LIBS for direct determination of volatile matter content in coal [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(11): 2183-2188.
- [14] Dong Meirong, Wei Liping, Lu Jidong, 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. (in Chinese)
- [15] Dong M R, Wei L P, Lu J D, et al. A comparative model combining carbon atomic and molecular emissions based on partial least squares and support vector regression correction for carbon analysis in coal using LIBS [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2019, 34(3): 480-488.
- [16] Wang Z, Feng J, Li L Z, et al. A multivariate model based on dominant factor for laser-induced breakdown spectroscopy measurements [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2011, 26(11): 2289-2299.
- [17] Yan C, Qi J, Ma J, et al. Determination of carbon and sulfur content in coal by laser induced breakdown spectroscopy combined with kernel-based extreme learning machine [J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2017, 167: 226-231.
- [18] Wang Z Z, Liu R W, Deguchi Y, et al. Detection improvement of unburned carbon content in fly ash flow using LIBS with a two-stage cyclone measurement system [J]. *Energy & Fuels*, 2019, 33(8): 7805-7812.
- [19] Yao S C, Xu J L, Zhao J B, et al. Characterization of fly ash laser-induced plasma for improving the on-line measurement of unburned carbon in gas-solid flow [J]. *Energy & Fuels*, 2017, 31(5): 4681-4686.
- [20] 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.
- [21] Yao Shunchun, Lu Jidong, Pan Shenghua, et al. Coal suitability of the measurement of unburned carbon by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Proceedings of The Chinese Society for Electrical Engineering*, 2009, 29(23): 80-83. (in Chinese)
- [22] Yao Shunchun, Lu Jidong, Dong Meirong, et al. Simultaneous

- measurements of coal ash composition by laser-induced breakdown spectroscopy in different optical collection [J]. *Proceedings of The Chinese Society for Electrical Engineering*, 2013, 33(11): 54-60. (in Chinese)
- [23] Hu Ruomu, Wang Zhenzhen, Liu Renwei, et al. Quantitative analysis of unburned carbon in fly ash by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Acta Photonica Sinica*, 2018, 47(8): 39-46. (in Chinese)
- [24] Shen Yueliang, Yao Shunchun, Pan Gang, et al. Influence of binder on laser-induced breakdown spectroscopy measurement of unburned carbon in fly ash [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2014, 41(3): 242-246. (in Chinese)
- [25] Zhang Lei, Ma Weiguang, 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]. *Appl Spectrosc*, 2011, 65(7): 790-796.
- [26] Liu Renwei, Deguchi Y, Nan Weigang, et al. Unburned carbon measurement in fly ash using laser-induced breakdown spectroscopy with short nanosecond pulse width laser [J]. *Advanced Powder Technology*, 2019, 30(6): 1210-1218.
- [27] Huang J, Dong M, Lu S, et al. Estimation of the mechanical properties of steel via LIBS combined with canonical correlation analysis (CCA) and support vector regression (SVR) [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(5): 720-729.
- [28] Lu S, Shen S, Huang J, et al. Feature selection of laser-induced breakdown spectroscopy data for steel aging estimation [J]. *Spectrochimica Acta Part B Atomic Spectroscopy*, 2018, 150: 49-58.
- [29] Wang Huiwen, Meng Jie. Predictive modeling on multivariate linear regression [J]. *Journal of Beijing University of Aeronautics and Astronautics*, 2007, 33(4): 500-504. (in Chinese)
- [30] Wang Huiwen. Partial Least-Squares Regression-Method and Applications[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1999: 150-197. (in Chinese)
- [31] Huang Guangbin, Wang Dianhui, Lan Yuan. Extreme learning machines: A survey [J]. *International Journal of Machine Learning and Cybernetics*, 2011, 2(2): 107-122.
- [32] 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(6): 233-239.
- [33] Yu L, Liu H. Efficient feature selection via analysis of relevance and redundancy [J]. *Journal of Machine Learning Research*, 2004, 5(12): 1205-1224.
- [34] Guyon I, Elisseeff A. An introduction to variable and feature selection [J]. *Journal of Machine Learning Research*, 2003, 3(6): 1157-1182.
- [35] Dingari N C, Barman I, Myakalwar A K, et al. Incorporation of support vector machines in the LIBS toolbox for sensitive and robust classification amidst unexpected sample and system variability [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(6): 2686-2694.
- [36] Song L J, Huang W K, Han X, et al. Real-time composition monitoring using support vector regression of laser-induced plasma for laser additive manufacturing [J]. *IEEE Transactions on Industrial Electronics*, 2016, 64(1): 633-642.