

激光诱导击穿光谱定量分析锂矿石中锂元素

付洪波¹, 吴 边¹, 王华东¹, 张梦阳^{1,2}, 张志荣^{1,2*}

1. 中国科学院合肥物质科学研究院, 安徽光学精密机械研究所, 光子器件与材料安徽省重点实验室, 安徽 合肥 230031
2. 中国科学技术大学, 安徽 合肥 230026

摘 要 锂元素具有优良的物理和化学性能, 因而在军事、电池、特种合金、受控热核反应等领域具有重要作用。现有的锂矿石分析主要是基于酸分解的原子吸收光谱、电感耦合等离子体质谱或原子发射光谱等离线方法。激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种无需样品制备、适用于低原子序数元素(包括锂)的原子发射光谱方法。采用 LIBS 技术, 实验采集了 11 种锂矿石成分分析标准物质的等离子体发射光谱, 分别在 610.35 和 670.78 nm 附近观测到了 Li 的特征峰, 但由于谱线的重叠, 无法应用单变量线性回归进行建模。在全谱积分强度标准化基础上, 分别使用偏最小二乘回归(PLSR)和基于主成份分析的支持向量回归(PCA+SVR)对锂矿石标准物质中的锂含量进行建模。校准模型的相关参数通过留一组交叉验证均方根误差(RMSECV)来确定。结果表明, 相较于 PCA+SVR 校准模型, PLSR 的决定系数(R^2)更大, 校准均方根误差(RMSEC)更小, 但预测均方根误差(RMSEP)远大于 RMSEC, 存在过拟合现象。另一方面, PCA+SVR 计算得到的 RMSEP 和平均相对误差(MRE)相对于 PLSR 更小, 因此认为 PCA+SVR 模型拥有更好适应度。从而证明, LIBS 技术可以实现锂矿石中 Li 含量的分析, 有望应用于位于传送带上锂矿石的原位在线定量分析。

关键词 LIBS; 锂矿石; PLSR; PCA; SVR

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)11-3489-05

引 言

锂(Li)是自然界中原子序数最低的金属元素, 具有优良的物理和化学性能。在高性能锂电池、受控热核反应的应用中, 锂成为解决人类长期能源供给的重要原料。20 世纪 50 年代, 由于研制氢弹的需要, 锂工业得到迅速发展, 锂成为生产氢弹、中子弹、质子弹的重要原料。此外, 锂的化合物还广泛用于玻璃、陶瓷、炼铝、锂基润滑脂以及空调、医药、有机合成等众多工业领域。现有的锂矿石分析方法主要包括 ICP-AES^[1-2]、ICP-MS^[3]等, 其具有精密度高, 准确度可靠的优点, 但都需要复杂的样品前处理过程, 无法在开采、运输过程中实现实时在线检测。

激光诱导击穿光谱(LIBS)是通过汇聚高能脉冲激光到样品表面产生等离子体, 进而对等离子体发射光谱进行分析以确定样品的元素种类及含量的一种发射光谱分析技术。由于采用脉冲激光作为激发源, 因此该技术无需繁琐的样品预处理过程, 可在恶劣环境条件或是远程遥测下进行成分分

析。正是由于 LIBS 的众多优点其被广泛应用于地质矿物的分析^[4], 例如磷矿石^[5]、铁矿石^[6-8]、铜矿石^[9]等。LIBS 技术在锂矿石分析方面的研究相对较少, Romppanen 等^[10]基于顶点成分分析(VCA)、K 均值和 DBSCAN 等统计方法识别了伟晶岩型锂矿中的锂辉石。

本研究通过 LIBS 技术对锂矿石标准物质中的锂含量进行分析, 解析了其光谱特性, 并分别建立和评估了偏最小二乘回归(PLSR)和基于主成份分析的支持向量回归(PCA+SVR)校准模型, 为应用 LIBS 原位在线分析锂矿石奠定理论和实验基础。

1 实验部分

LIBS 实验装置示意图如图 1 所示。激发源为调 Q Nd:YAG 激光器(Laser), 波长为 1064 nm、单脉冲能量约 50 mJ 和重复频率为 5 Hz。激光束(laser beam)经扩束器(beam expander)扩束和二向色镜 1(dichroic mirror 1)反射后, 通过焦距为 100 mm 的会聚透镜 1(Lens 1)聚焦到放置于三维电动

收稿日期: 2021-10-14, 修订日期: 2022-02-24

基金项目: 国家自然科学基金青年科学基金项目(12004388), 安徽省重点研究与开发计划项目(202104i07020009)资助

作者简介: 付洪波, 1985 年生, 中国科学院合肥物质科学研究院副研究员 e-mail: fuhongbo@aiofm.ac.cn

* 通讯作者 e-mail: zhangzr@aiofm.ac.cn

平移台上的样品(sample)表面。等离子体(plasma)发出的光经过会聚透镜和二向色镜 1 后,由二向色镜 2(dichroic mirror 2)反射,经会聚透镜 2(Lens 2)汇聚到光纤端面,并传输到光谱仪记录。光谱仪为 4 通道光纤光谱仪(spectrometer),波长覆盖范围为 230~750 nm,积分时间为 1.05 ms,延迟时间为 1.28 μ s。实验装置完全由软件控制,光谱数据由计算机存储和分析。二向色镜 2 的反射和透射比约为 9:1,少部分光经过透镜 3(Lens 3)成像于相机,以便于观察激光激发位置,并实现自动聚焦^[11]。为了获得用于激光烧蚀的均匀表面,将 11 个锂矿石成分分析标准物质样品以 25 MPa 的压力压成薄饼,并保持压力 1 分钟。每个实验样品随机选择 5 个点进行激发,为了减少意外的测量波动,每幅光谱通过 30 个脉冲进行平均。实验样品中的 Li 含量(Wt%)如表 1 所示,其中样品 S06 所测量光谱数据作为测试集,其余样品作为训练集和验证集。

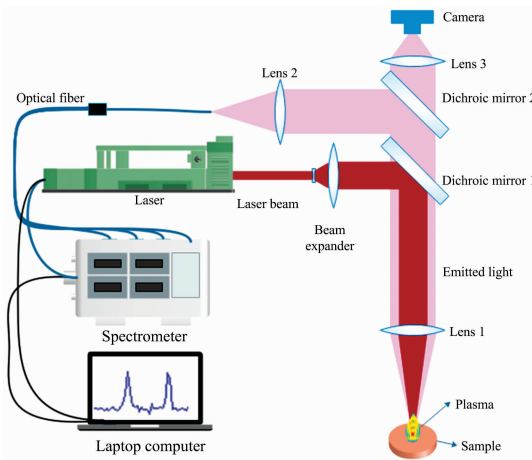


图 1 实验装置示意图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

表 1 样品中 Li 的含量(Wt%)

Table 1 Contents of Li in the samples (Wt%)

样品名	Li/(Wt%)	样品名	Li/(Wt%)
S01	0.460	S07	1.558
S02	0.643	S08	1.741
S03	0.826	S09	1.924
S04	1.009	S10	2.107
S05	1.192	S11	2.290
S06*	1.375		

注: * S06 所测量光谱作为测试集

Note: * means to take the measured spectra of S06 as the test set

分别使用 PLSR 和 PCA+SVR 方法,对锂矿石标准物质中的锂含量进行回归分析。模型的构建和优化均在 Anaconda3 环境下使用 Python 3.8 进行编码,并以 Scikit-learn^[12]作为实现上述化学计量方法的基础。

采用留一组交叉验证均方根误差(RMSECV)确定校准模型相关参数,应用决定系数 R^2 、平均相对误差(MRE)、校准均方根误差(RMSEC)和预测均方根误差(RMSEP)综合评估校准模型的适应度,它们分别定义为

$$R^2(y, \hat{y}) = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (1)$$

$$\text{RMSE}(y, \hat{y}) = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n}} \quad (2)$$

$$\text{MRE}(y, \hat{y}) = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n \frac{|y_i - \hat{y}_i|}{y_i} \times 100\% \quad (3)$$

其中 n 为训练集或验证集中的样本数, y_i 表示样本 i 的标准值, $\bar{y} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n y_i$ 为训练集中所有含量的平均值, \hat{y}_i 为预测值。

2 结果与讨论

2.1 定性分析

锂矿石成分分析标准物质的典型 LIBS 光谱如图 2 所示。对比 NIST 数据库可以发现样品中同时存在 Al, Ca, Si, Na 和 Li 等元素的特征谱线。Li I 的强线 670.776 和 670.791 nm 相互重叠无法分解,而 Li I 的 610.354 和 610.365 nm 谱线还与 Ca I 610.272 nm 相互叠加。因此,直接采用单变量线性回归计算得到的回归系数难以获得理想的定量分析结果。

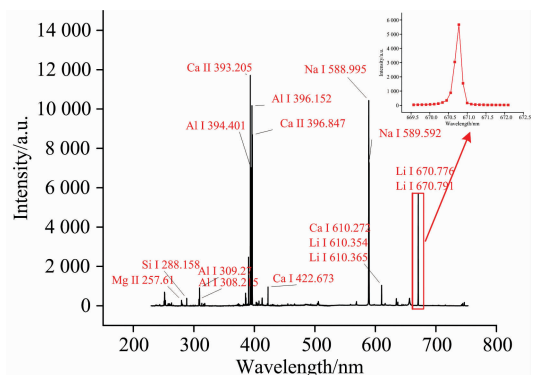


图 2 锂矿石的典型光谱

Fig. 2 Typical spectra of Lithium ore

2.2 PLSR

PLSR 是一种基于因子分析的多元统计分析方法,可以有效消除多重相关性。主成分(PC)的数量是影响 PLSR 模型的关键参数,采用留一组交叉验证均方根误差(RMSECV)的大小来确定最佳 PC 数。图 3 显示了校准模型的 RMSECV 与 PC 数量之间的关系。当 RMSECV 处于最小值或恒定值时,确定最佳 PC 数为 6,并用于构建 PLSR 校准模型。

锂矿石中 Li 元素含量的 PLSR 预测模型如图 4 所示。校准模型的训练集 $R^2=0.99983$, RMSEC=0.00795, 测试样品 S06 的 RMSEP=0.23042, MRE=13.98%。虽然 PLSR 校准模型的 R^2 和 RMSEC 非常好,但是 RMSEP 约是 RMSEC 的 30 倍,因此我们认为 PLSR 模型非常可能存在过拟合。

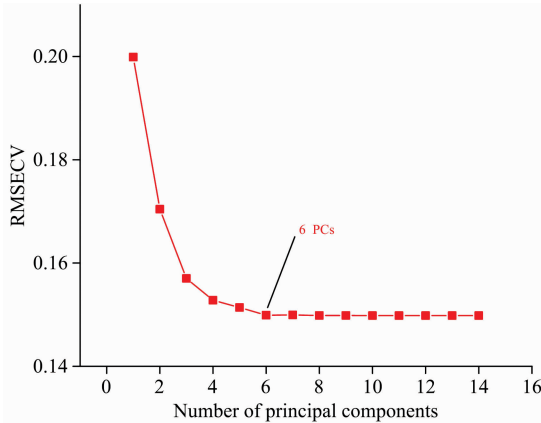


图 3 PLSR 校准模型的 RMSECV 随 PC 数量的变化
Fig. 3 The RMSECV of the PLSR calibration model varying with the number of PCs

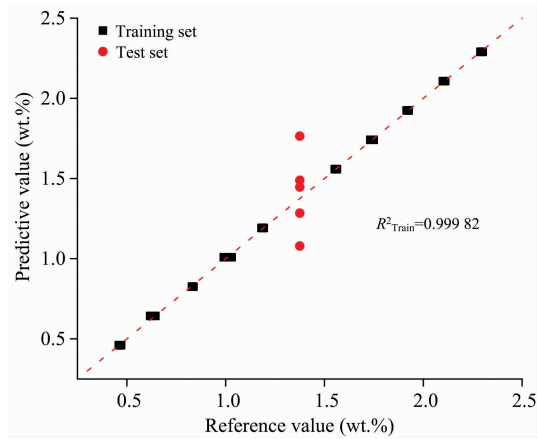


图 4 PLSR 预测模型
Fig. 4 PLSR prediction model

2.3 PCA+SVR

主成分分析(PCA)也称主分量分析,旨在利用降维的思想,把多指标转化为少数几个综合指标。采用 PCA 降低 LIBS 数据维度,以可解释方差比率大于 95% 作为选取主成

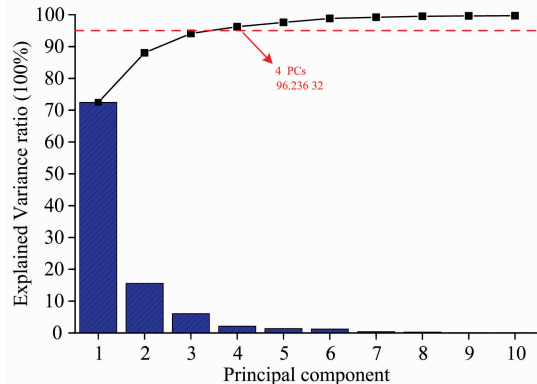


图 5 可解释方差比率随 PCA 主成分数的变化
Fig. 5 The explained variance ratio changes with PCA principal component number

分数的阈值,最终选择前 4 个主成分作为 SVR 的输入。可解释方差比率随 PCA 主成分数的变化如图 5 所示。PCA 前两个成份的负载如图 6 所示,对比锂矿石的典型光谱图 2 可以看出,PCA 不仅成功解析了 Li 的 670.776 和 670.791 nm 谱线,而且有效识别除了 Li I 在 610.35 nm 附近的光谱,并包含锂矿石中的主要成分 Ca 和 Al 谱线等。

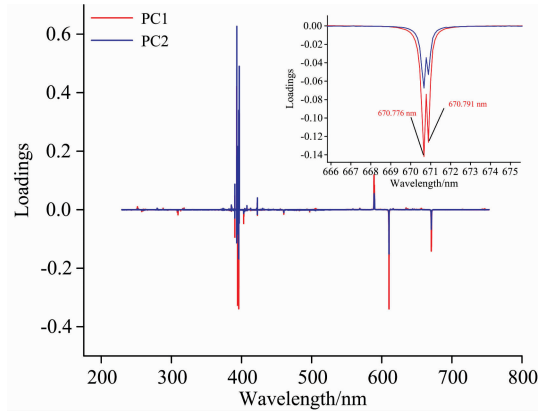


图 6 前两个主成分的负载图

Fig. 6 Loadings plots of the first two principal components

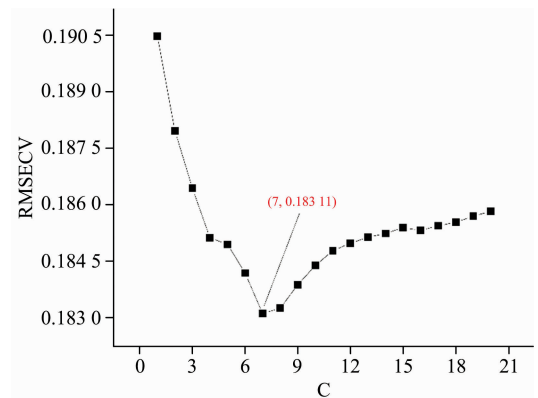


图 7 RMSECV 随 SVR 正则化参数 C 的变化
Fig. 7 Variation of RMSECV with regularization parameter C of SVR

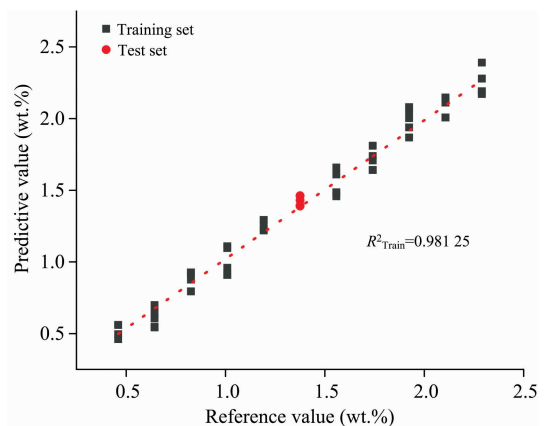


图 8 PCA+SVR 预测模型
Fig. 8 PCA+SVR prediction model

SVR 是一种基于结构风险最小化思想的回归方法,具有良好的泛化性能。通过使用非线性核函数,SVR 可以将光谱数据映射到更高维空间。在本实验中采用 RBF 内核,以 RMSECV 作为目标函数,并使用留一组交叉验证方法优化正则化参数 C 。RMSECV 随 C 的变化如图 7 所示,最终确定 $C=7$ 。

锂矿石中 Li 元素含量的 PCA+SVR 预测模型如图 8 所示。校准模型的训练集 $R^2=0.981\ 25$, RMSEC=0.081 15, 测试样品 S06 的 RMSEP=0.061 09, MRE=3.81%。相较于 PLSR 校准模型,PCA+SVR 的 R^2 更小, RMSEC 更大,表面上看来其校准效果不如 PLSR,但是其 RMSEP 与 RMSEC 相差并不大,基本可排除过拟合的存在,而且 PCA+SVR 计算得到的测试集的 MRE 相对于 PLSR 模型更小,因

此我们认为 PCA+SVR 模型相对于 PLSR 模型的适用度更好。

3 结 论

由于 Li 特征谱线之间,以及与其他元素谱线的相互重叠,难以采用单变量线性回归模型对锂矿石中的锂含量进行定量分析,因此尝试基于机器学习的 PLSR 和 PCA+SVR 算法对锂含量建模。PLSR 获得了更好的校准效果,但测试集精确度较差,且存在过拟合风险。相对而言 PCA+SVR 校准模型获得了更好地测试集定量分析精确度。证明了 LIBS 技术可以实现锂矿石中 Li 含量的分析,有望应用于传送带上锂矿石的原位在线定量分析应用。

References

- [1] XU Hong-liu(徐洪柳). Chinese Journal of Inorganic Analytical Chemistry(中国无机分析化学), 2020, 10(3): 33.
- [2] SHI Hua, LIU Dao, ZHAO Yu-qing(石 华, 刘 甯, 赵玉卿). Chemical Engineer(化学工程师), 2017, 31(9): 24.
- [3] LI Shi-rong(李诗璐). China Petroleum and Chemical Standard and Quality(中国石油和化工标准与质量), 2016, 36(10): 97.
- [4] Harmon R S, Lawley C J M, Watts J, et al. Minerals, 2019, 9(12): 718.
- [5] Asimellis G, Giannoudakos A, Kompitsas M. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2006, 61(12): 1253.
- [6] Yang Y, Li C, Liu S, et al. Anal. Methods, 2020, 12(10): 1316.
- [7] YANG Ya-wen, YAN Cheng-lin, XU Ding, et al(杨雅雯, 严承琳, 徐 鼎, 等). Metallurgical Analysis(冶金分析), 2020, 40(12): 14.
- [8] CHEN Qi-meng, DU Min, HAO Zhong-qi, et al(陈启蒙, 杜 敏, 郝中骥, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2016, 36(5): 1473.
- [9] Ahmad N, Ahmed R, Umar Z A, et al. Appl. Phys. B, 2018, 124(8): 160.
- [10] Romppanen S, Polonen I, Hakkanen H, et al. Appl. Spectrosc. Rev. , 2021, doi: 10.1080/05704928.2021.1963977.
- [11] WANG Hua-dong, FU Hong-bo, JIA Jun-wei, et al(王华东, 付洪波, 贾军伟, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2019, 48(6): 630001.
- [12] Pedregosa F, Varoquaux G, Gramfort A, et al. Journal of Machine Learning Research, 2011, 12: 2825.

Quantitative Analysis of Li in Lithium Ores Based on Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

FU Hong-bo¹, WU Bian¹, WANG Hua-dong¹, ZHANG Meng-yang^{1, 2}, ZHANG Zhi-rong^{1, 2*}

1. Anhui Provincial Key Laboratory of Photonics Devices and Materials, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Hefei Institutes of Physical Sciences, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, China
2. University of Science and Technology of China, Hefei 230026, China

Abstract Lithium has excellent physical and chemical properties, so it plays an important role in military, battery, special alloy, controlled thermonuclear reactions and other fields. The existing lithium ore analysis methods are mainly off-line methods such as atomic absorption spectrophotometry, inductively coupled plasma mass spectrometry or atomic emission spectrometry based on acid decomposition. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is an atomic emission spectroscopy method without sample preparation and is suitable for low atomic number elements (including lithium). The plasma emission spectra of 11 lithium ore composition analysis reference materials were collected experimentally using LIBS technology. The characteristic peaks of Li were observed near 610.35 and 670.78nm respectively. However, due to the overlap of spectral lines, univariate linear regression cannot be used for modeling. Based on the standardization of full-spectrum integral intensity, partial least squares regression (PLSR) and support vector regression based on principal component analysis (PCA + SVR) are used to model the lithium content in lithium ore reference materials. The relevant parameters of the calibration model are determined by the root to mean square error of the cross-validator (RMSECV). The results show that compared with PCA + SVR calibration model, the

determination coefficient (R^2) of PLSR is larger, and the calibration root mean square error (RMSEC) is small, but the prediction root mean square error (RMSEP) is much larger than RMSEC, and there is an overfitting phenomenon. On the other hand, the RMSEP and mean relative error (MRE) calculated by PCA + SVR are smaller than PLSR, so we think that PCA + SVR model has good adaptability. This work proves that LIBS technology can analyse Li content in lithium ore and is expected to be applied to the in-situ online quantitative analysis of lithium ore on a conveyor belt.

Keywords LIBS; Lithium ore; PLSR; PCA; SVR

(Received Oct. 14, 2021; accepted Feb. 24, 2022)

* Corresponding author

欢迎投稿

欢迎订阅

欢迎刊登广告

《光谱学与光谱分析》2023年征订启事

国内邮发代码：82-68

国外发行代码：M905

《光谱学与光谱分析》1981年创刊，国内统一刊号：CN 11-2200/O4，国际标准刊号：ISSN 1000-0593，CODEN码：GYGFED，国内外公开发行人，大16开本，332页，月刊；是中国科协主管，中国光学学会主办，钢铁研究总院、中国科学院物理研究所、北京大学、清华大学共同承办的学术性刊物。北京大学出版社出版，每期售价115元，全年1380元。刊登主要内容：激光光谱测量、红外、拉曼、紫外、可见光谱、发射光谱、吸收光谱、X射线荧光光谱、激光显微光谱、光谱化学分析、国内外光谱化学分析领域内的最新研究成果、开创性研究论文、学科发展前沿和最新进展、综合评述、研究简报、问题讨论、书刊评述。

《光谱学与光谱分析》适用于冶金、地质、机械、环境保护、国防、天文、医药、农林、化学化工、商检等各个领域的科学研究单位、高等院校、制造厂家、从事光谱学与光谱分析的研究人员、高校有关专业的师生、管理干部。

《光谱学与光谱分析》为我国首批自然科学核心期刊，中国科协优秀科技期刊，中国科协择优支持基础性、高科技学术期刊，中国科技论文统计源刊，“中国科学引文数据库”，“中国物理文摘”，“中国学术期刊文摘”，同时被国内外的CJCR，CNKI，CSCD，WJCI，SCI，AA，CA，Ei，AJ，PJK，MEDLINE，Scopus等文献机构收录。根据中国科学技术信息研究所发布信息，中国科技期刊物理类影响因子、引文量及综合评价总分《光谱学与光谱分析》都居前几位。欢迎国内外厂商在《光谱学与光谱分析》发布广告（广告经营许可证：京海市监广登字20170260号）。

《光谱学与光谱分析》的主编为高松院士。

欢迎新老客户到全国各地邮局订阅，若有漏订者可直接与《光谱学与光谱分析》期刊社联系。

联系地址：北京市海淀区学院南路76号（南院），

《光谱学与光谱分析》期刊社

邮政编码：100081

联系电话：010-62181070，62182998

电子信箱：chnghpxygpfx@vip.sina.com

修改稿专用邮箱：gp2008@vip.sina.com

网 址：<http://www.gpxygpfx.com>

