

## LIBS 分析模型对铝合金定量分析精度的影响

李明亮<sup>1</sup>, 戴宇佳<sup>1</sup>, 秦爽<sup>1</sup>, 宋超<sup>2\*</sup>, 高勋<sup>1\*</sup>, 林景全<sup>1</sup>

1. 长春理工大学理学院, 吉林 长春 130022

2. 长春理工大学化学与环境工程学院, 吉林 长春 130022

**摘要** 为了提高铝合金定量分析的精度, 将激光诱导击穿光谱技术与多变量线性回归、中值高斯核支持向量机回归及标准化偏最小二乘回归等方法相结合, 建立铝合金中 Cu 元素定量分析模型。对采集的 LIBS 光谱进行三阶极小值去背景和小波阈值降噪处理, 从而提高 LIBS 光谱的信背比。将处理后数据筛选最佳训练集、预测集并用多变量线性回归、中值高斯核支持向量机回归法和标准化偏最小二乘拟合回归等建立定标模型。选用 Cu I 324.80 nm, Cu I 327.43 nm 两条特征谱线以及 323~329 nm 范围内的 LIBS 光谱数据进行定量分析, 对比分析三种 LIBS 定量分析模型的拟合系数( $R^2$ )、定标均方根误差(RMSEC)、预测均方根误差(RMSEP)和平均相对误差(ARE)等。结果表明, 相对于多变量线性回归和中值高斯核支持向量机回归法两种 LIBS 定量分析模型, 对于铝合金中的 Cu 元素定量分析, 标准化 PLSR 模型的精度和准确度都有明显的提高, 并且 LIBS 定标曲线的  $R^2$ , RMSEC, RMSEP 和 ARE 分别为 0.997, 0.014 Wt%, 0.129 Wt% 和 3.053%。研究结果表明在提高定标模型精确度与泛化性方面, 标准化 PLSR 方法更具有优势, 能够有效地减小参数波动和自吸收效应对铝合金定量分析的影响。

**关键词** 激光诱导击穿光谱; 标准化偏最小二乘回归; 中值高斯核支持向量机回归; 多变量回归; 铝合金

**中图分类号:** O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)02-0587-05

### 引言

铝合金是世界上用量和产量仅次于钢铁的有色金属, 其以强度高、可塑性好等较多特点, 被广泛应用于航空航天、建筑装饰、电子通信等较多行业<sup>[1-3]</sup>, 是国民经济发展的基础材料。铝合金中的各种元素对其性能都有重要的影响, 如铜元素可以增强铝合金的硬度, 因此对铝合金中的组成元素进行定量分析是铝合金铸造过程中的重要环节。

传统的铝合金检测方法有电感耦合等离子体的原子发射光谱法、质谱分析方法和原子吸收光谱法<sup>[4-6]</sup>等, 然而对于现场、在线和离线分析, 这些方法都不是十分有效的。激光诱导击穿光谱技术(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)具有实时在线、快速检测、无需样品预加工及多组分分析等优点, 被广泛用于土壤重金属污染及大气污染检测、金属定量、医学病症等分析领域<sup>[7-8]</sup>, LIBS 技术可以实现对固、液、气三种形态样品的组成成分进行定性及定量分析<sup>[9-11]</sup>。然而, 目前 LIBS 的实验重复性差问题, 极大地限制

了其应用。为了提高 LIBS 定量分析检测精度, Yao<sup>[12]</sup>等采用传统单变量方法及多变量偏最小二乘法(PLS)对污染猪肉中 Cr, Pb 元素进行定量分析, 发现 LIBS 技术结合 PLS 建模的方法有效降低了基质效应, 相比单变量方法预测精度有较大提升。Owolabi<sup>[13]</sup>等提出极限学习机(ELM)与支持向量机回归(SVR)结合的方法对七块标准青铜样品进行定量分析, 通过引力搜索方法(GSA)进行参数优化, 发现 ELM-SVR 模型的浓度预测结果优于 SVR-ELM, SVR 及 ELM。为了进一步优化变量选取, Wang<sup>[14]</sup>等采用变量重要性度量结合随机森林(VIM-RF), 偏最小二乘法(PLS)及最小二乘支持向量机(LS-SVM)三种方法对酸性铁矿石进行定量分析, 发现 VIM-RF 方法相比 PLS, LS-SVM 模型具有更高的拟合系数值为 0.910 3, 及更低的均方误差值为 0.055 4 Wt%。研究结果表明, 通过多个定标算法的结合可以提高 LIBS 检测精度, 对检测精度的进一步提高可以通过对原光谱数据的处理及定标函数内部的优化来实现。

本工作主要通过对原数据预处理及 LIBS 定量分析算法内部函数寻优来提高定标模型的精度和准确性。对采集的

收稿日期: 2021-01-16, 修订日期: 2021-02-17

基金项目: 国家自然科学基金项目(61575030), 吉林省科技厅项目(20200301042RQ)资助

作者简介: 李明亮, 1995 年生, 长春理工大学理学院硕士研究生 e-mail: 690617379@qq.com

\* 通讯作者 e-mail: songchao@cust.edu.cn; lasercust@163.com

LIBS 光谱进行三阶极小值去背景和小波阈值降噪处理, 从而提高 LIBS 光谱的信背比。将处理后数据筛选最佳训练集、预测集并用多变量线性回归、中值高斯核支持向量机回归法和标准化偏最小二乘拟合回归等, 建立铝合金中 Cu 元素的 LIBS 定量分析模型, 对比 LIBS 定量分析的拟合系数, 平均相对误差及均方误差值确定最优的 LIBS 定量分析模型。

## 1 实验部分

铝合金激光诱导击穿光谱实验装置如图 1 所示, 实验采用重复频率 10 Hz、脉宽 10 ns、输出波长 1 064 nm 的调 Q Nd: YAG 激光器(Continuum Power8000), 激光光束经二分之一波片和格兰棱镜组成的能量衰减系统后, 由焦距为 120 mm 的石英透镜聚焦到铝合金样品表面产生等离子体。铝合金等离子体发射光谱由 45° 放置的焦距 75 mm 的石英透镜进行光谱收集, 经光纤探头耦合进中阶梯光栅光谱仪(Andor, Mechelle 5000)光谱仪, 光谱分辨率为 0.05 nm。使用数字脉冲延时发生器 DG645 同步触发激光器和 ICCD 工作以及光谱采集时间延时。实验参数设置如下, 脉冲能量为 80 mJ, 光谱采集延时为 800 ns, ICCD 相机门宽为 1  $\mu$ s。为防止铝合金靶材表面过度激光烧蚀, 靶材由三维平移台控制呈光栅式匀速扫描运动。每组 LIBS 数据采集 50 发脉冲做平均, 相同实验条件下重复十一组。所有的实验在标准大气压、环境温度 25  $^{\circ}$ C、相对湿度为 40% 参数下开展。实验中所用样品为铝合金标样(购买于西南铝业集团有限责任公司, LD7.8 系列), 物质含量符合国家标准, 表 1 为铝合金标样中 Cu 元素的质量浓度参数。

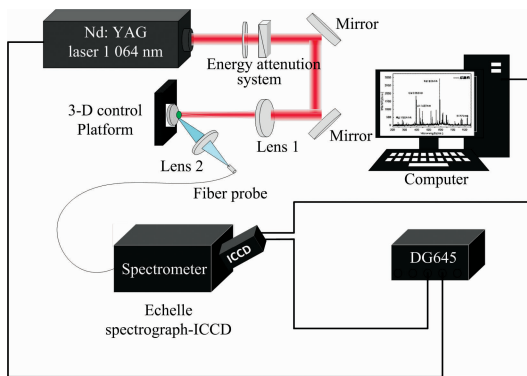


图 1 激光诱导铝合金元素定量分析装置

Fig. 1 Diagram of LIBS experimental setup for element analysis in aluminum alloy

表 1 LD7.8 系列铝合金中铜元素的质量含量

Table 1 Copper concentration in aluminum alloy of LD 7.8 set

样品	标准值/Wt%	标准偏差/Wt%
E311	4.51	0.02
E312a	2.45	0.03
E313	1.52	0.02
E314	3.33	0.02
E315	0.927	0.007
E316	5.55	0.01

## 2 LIBS 定量分析模型

### 2.1 光谱数据预处理

铝合金 LIBS 光谱如图 2 所示。为减少仪器不稳定性及环境干扰等因素影响, 采用极小值背景扣除、小波阈值法进行 LIBS 光谱基线去除和平滑降噪处理, 从而提高 LIBS 光谱的信背比, 并提高铝合金元素的 LIBS 探测精度。

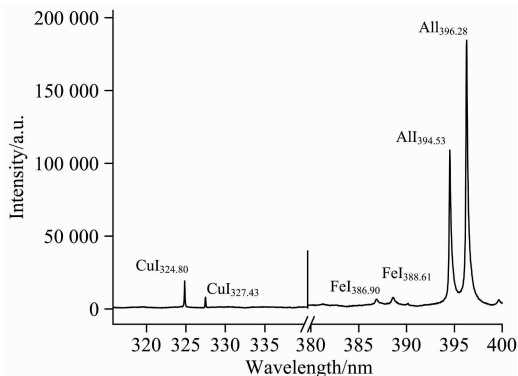


图 2 铝合金 LIBS 光谱图

Fig. 2 A LIBS spectrum of aluminum alloy

### 2.2 铝合金 LIBS 定量分析模型

#### 2.2.1 多变量线性回归法

外标法属于传统的 LIBS 定标方法, 可以建立强度和浓度线性关系的 LIBS 定标曲线。为了提升 LIBS 元素检测精度, 引入特征因子, 利用梯度下降法对两条 Cu 特征分析谱线 Cu I 324.80 nm 和 Cu I 327.43 nm 进行多变量线性回归, 见式(1)

$$I = \alpha_1 I_{Cu_1} + \alpha_2 I_{Cu_2} = aC_{Cu} \quad (1)$$

#### 2.2.2 支持向量机回归法

支持向量机法是建立超平面并对目标函数、约束条件寻优从而实现线性划分。当处理非线性回归问题时, 通过特征映射将非线性转为线性问题再进行分析, 引入核函数进行快速计算, 表示为

$$K[x^{(i)}, x^{(j)}] \equiv \phi[x^{(i)}]^T \phi[x^{(j)}] \quad (2)$$

式(2)中,  $\phi[x^{(i)}]^T$  与  $\phi[x^{(j)}]$  为  $n$  维特征  $x^{(i)}$ ,  $x^{(j)}$  映射到  $\bar{n}$  维的特征。选用高斯核进行 LIBS 定量分析建模, 其核函数如式(3)所示

$$K(x^{(i)}, x^{(j)}) = \exp\left(-\frac{\|x^{(i)} - x^{(j)}\|^2}{2\sigma^2}\right), \sigma > 0, \gamma = \frac{1}{2\sigma^2} \quad (3)$$

式(3)中,  $\sigma$  为核宽,  $\gamma$  为变换后的核尺度参数。选用 Medium Gaussian(高斯中值)核函数, 其对应核尺度参数表达式为  $\gamma_{MG} = \sqrt{n}$ , 其中  $n$  为特征值的数量也可以表示为特征值的  $X^{(i)}$  维度尺寸。

#### 2.2.3 标准化偏最小二乘回归法

偏最小二乘回归(PLSR)是一种多自变量  $X$  对多因变量  $Y$  的回归建模方法, 采用 Z-score 标准化 PLSR 模型进行浓度预测, 根据原 LIBS 光谱数据均值和标准差进行运算, 处

理后的数据总体呈现标准正态分布。将标准化后的数据代入到由传统偏最小二乘法(NIPALS)改进的简化偏最小二乘法(SIMPLS)中,进行协方差矩阵信息提取及多次正交分解,即可进行浓度预测,如式(4)一式(6)

$$\max\langle u_n^T t_n \rangle = \max\langle v_n^T F^T E w_n \rangle \quad (4)$$

$$F = t_1 r_1^T + t_2 r_2^T + \dots + t_r r_r^T + F^* \quad (5)$$

$$B_{pls} = WR^T = W(T)^{-1} F \quad (6)$$

其中  $E, F$  为 Z-Score 标准后的数据,  $t_n$  和  $u_n$  分别为  $E$  和  $F$  的主成分对,  $w_n$  和  $v_n$  分别为  $E$  和  $F$  的主成分轴向量,根据算得的  $W$  和  $R$  值代入新数据即可进行浓度预测。

### 2.3 定量分析评估参数

基于 LIBS 技术在对元素含量进行定量分析时,需要对 LIBS 定标模型的分析结果进行评价。对于实验系统的精密程度或者实验的重复性,用相对标准偏差(RSD)来表示;元素的测量精度用均方根误差(root mean squared error, RMSE)表示, RMSEC 为训练集均方根误差, RMSEP 为预测集均方根误差。平均相对误差(average relative error, ARE)用来表示元素测量浓度的准确度。

## 3 结果与讨论

根据图 2 选用共振强度较高的 Cu I 324.80 nm 和 Cu I 327.43 nm 两条特征谱线进行定量分析,根据均方根误差筛选得到编号 1#, 3#, 4#, 5#, 7#, 8#, 9#, 11# 的 LIBS 光谱数据作为训练集, 2#, 6#, 10# 的 LIBS 光谱数据作为预测集,采用多变量线性回归方法,建立铝合金中 Cu 元素的 LIBS 定量分析模型,得到由 Cu I 324.80 nm 及 Cu I 327.43 nm 两条谱线共同建立的 Cu 元素定标曲线如图 3 所示。

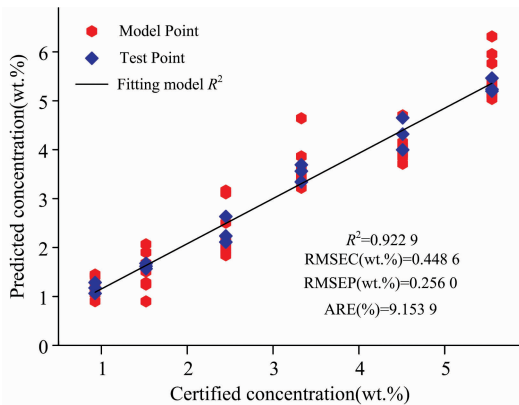


图 3 多变量线性回归法建立的 Cu 元素定标曲线  
Fig. 3 The calibration curve of Cu element used multivariable linear regression method

图 3 定标曲线利用 Cu I 324.80 nm 及 Cu I 327.43 nm 两条谱线建立线性回归模型,在保留 LIBS 光谱原信息基础上,可提高 LIBS 定量分析的精确度,获得的  $R^2$ , RMSEC, RMSEP 和 ARE 分别为 0.922 9, 0.448 6 Wt%, 0.256 0 Wt%和 9.153 9%。

在多变量线性回归基础上,选择 Cu I 324.80 nm 及 Cu I 327.43 nm 两条特征谱线,采用中值高斯核 SVR 算法,通过十倍交叉验证进行训练,获得铝合金中 Cu 元素的 LIBS 定标曲线如图 4 所示。由图 4 可知,SVR 定标模型的离散程度变小,定标曲线的相关拟合系数  $R^2$  提高到 0.969 2, RMSEC, RMSEP 和 ARE 分别为 0.284 8 Wt%, 0.154 2 Wt%和 5.237 4%。

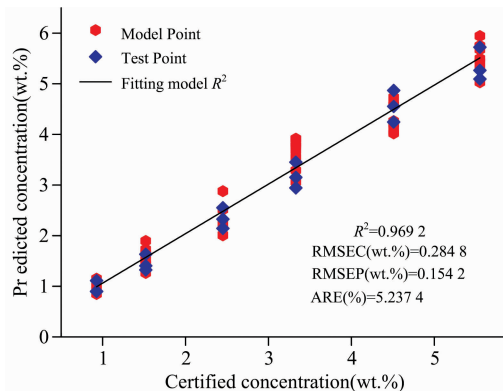


图 4 Medium Gaussian Kernel SVR 定标曲线  
Fig. 4 The calibration curve of Medium Gaussian Kernel SVR method

考虑增加提取光谱数据的变量数对 LIBS 定标分析精度的影响,提取 323~329 nm 范围区间的 LIBS 光谱谱段信息建立标准化 PLSR 定标分析模型,获得铝合金中 Cu 元素的 LIBS 定标曲线如图 5 所示。相比于多变量线性回归和中值高斯核 SVR 定标模型,标准化 PLSR 的 LIBS 定标曲线的  $R^2$  有了明显的提高,提高到了 0.996 61,同时, RMSEC, RMSEP 和 ARE 分别下降到了 0.013 5 Wt%, 0.128 7 Wt%和 3.052 8%。多变量线性回归法、中值高斯核 SVR 和标准化 PLSR 的三种 LIBS 定标模型参数对比如表 2 所示。

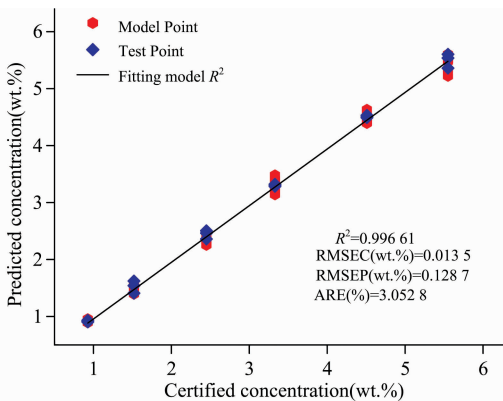


图 5 标准化 PLSR 的定标曲线  
Fig. 5 The calibration curve of the standardized PLSR method

由表 2 可知,铝合金中 Cu 元素的定量分析结果中,LIBS 定标模型的线性拟合系数  $R^2$  值满足  $R_{ScorePLSR}^2 > R_{MediumSVR}^2 > R_{多变量线性回归}^2$ 。多变量线性回归法所选 Cu 元素谱线

表 2 多变量法、中值高斯核 SVR 和标准化 PLSR 的三种 LIBS 定标模型参数对比

Table 2 Multivariable linear regression method, Medium Gaussian Kernel SVR method and the standardized PLSR method parameter comparison

定量方法	多变量线性回归	中值高斯核 SVR	标准化 PLSR
$R^2$	0.923	0.969	0.997
RMSEC/Wt%	0.449	0.285	0.014
RMSEC/Wt%	0.256	0.154	0.129
ARE/%	9.154	5.237	3.053

由于受到实验环境的影响, LIBS 光谱强度有一定抖动, 因此 LIBS 定标模型的线性拟合系数  $R^2$  相对较低。中值高斯核函数 SVR 方法通过低维转高维超平面线性划分, 并对内部核尺度参数进行寻优, 进一步提高了线性相关性, 从而将 LIBS 定标模型的线性拟合系数  $R^2$  提高到 0.969。标准化 PLSR 方法使用由 NIPALS 改进的 SIMPLS 算法, 选用 323~329 nm 全谱段信息作为输入变量, 通过主成分分析对谱段内有效信息进行提取并进行 Z-score 标准化, 进一步优化了有效变量的选取, 从而得到最佳的拟合系数 0.997。根据表中参数可以看出标准化 PLSR 的 RMSEC, RMSEP, ARE 分别为 0.014 Wu%, 0.129 Wt% 和 3.053%。相比于多变量法、中

值高斯核 SVR 法, 标准化 PLSR 的 RMSE 和 ARE 均得到了很大程度的降低, LIBS 定标分析模型的稳定性和精确度都得到大幅度提高, 基本消除了参数波动和自吸收效应给实验结果带来的影响。

## 4 结 论

采用激光诱导击穿光谱技术对铝合金样品中的 Cu 元素进行定量分析。在最佳实验条件(脉冲能量为 80 mJ, 光谱采集延时为 800 ns)下收集光谱信息, 针对与铜元素特征光谱信息并存的连续背景及噪声信息, 采用极小值背景扣除, 小波阈值法进行谱线基线去除、平滑降噪。将样品编号 2<sup>#</sup>, 6<sup>#</sup>, 10<sup>#</sup> 作为预测集, 其余组作为训练集进行定标, 将预处理后的数据分别代入到多变量线性回归、中值高斯核函数 SVR 及标准化 PLSR 模型。根据定标训练模型参数  $R^2$  和 RMSEC 可以看出标准化 PLSR 得到的拟合系数  $R^2$  最高, RMSEC 最小, 说明该模型稳定性及拟合效果最佳。根据定标预测模型参数 RMSEP, ARE 可以看出标准化 PLSR 具有最小的模型预测误差, 说明标准化 PLSR 模型具有相对较好的泛化性。因此, 通过数据预处理及参数寻优后, 采用 LIBS 与标准化 PLSR 法相结合可以有效提高元素检测精度, 为工业铝合金多元素定量分析提供了一种参考方法。

## References

- [ 1 ] Ubani Ochoa N C, Cone D M, Stafford S W, et al. Journal of Space Safety Engineering, 2020, 8(1): 4.
- [ 2 ] Kicheol Hong, Hyeji Park, Yunsung Kim, et al. Journal of the Mechanical Behavior of Biomedical Materials, 2019, 98: 213.
- [ 3 ] Xiong Huiyuan, Tan Zhirong, Zhang Ronghui, et al. Nanotechnology Reviews, 2019, 8(1): 370.
- [ 4 ] Gondal M A, Aldakheel R K, Almessiere M A, et al. Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis, 2020, 183: 113153.
- [ 5 ] Hadioui Madjid, Knapp Geneviève, Azimzada Agil, et al. Analytical Chemistry, 2019, 91(20): 13275.
- [ 6 ] Sabina Berisha, Igor Živković, Jože Kotnik, et al. Accreditation and Quality Assurance, 2020, 25: 233.
- [ 7 ] Wang Zhi, Chu Yanwu, Chen Feng, et al. Applied Optics, 2019, 58(27): 7615.
- [ 8 ] Han Jung Hyun, Moon Youngmin, Lee Jong Jin, et al. Biomedical Optics Express, 2016, 7(1): 57.
- [ 9 ] LIN Xiao-mei, GUO Ming, GAO Xun, et al(林晓梅, 郭明, 高勋, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2019, 39(6): 1953.
- [ 10 ] Poggialini F, Fiocco G, Campanella B, et al. Journal of Cultural Heritage, 2020, 44: 275.
- [ 11 ] Redoglio Daniele A, Palazzo Natascia, Migliorini Francesca, et al. Applied Spectroscopy, 2018, 72(4): 584.
- [ 12 ] Yao Mingyin, Rao Gangfu, Huang Lin, et al. Applied Optics, 2017, 56(29): 8148.
- [ 13 ] Taoreed O Owolabi, Mohammed A Gondal. Journal of Intelligent and Fuzzy Systems, 2018, 35(6): 6277.
- [ 14 ] Wang Ping, Li Nan, Yan Chunhua, et al. Analytical Methods, 2019, 11(27): 3419.

# Influence of LIBS Analysis Model on Quantitative Analysis Precision of Aluminum Alloy

LI Ming-liang<sup>1</sup>, DAI Yu-jia<sup>1</sup>, QIN Shuang<sup>1</sup>, SONG Chao<sup>2\*</sup>, GAO Xun<sup>1\*</sup>, LIN Jing-quan<sup>1</sup>

1. School of Science, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

2. School of Chemistry and Environmental Engineering, Changchun University of Science and Technology, Changchun 130022, China

**Abstract** In order to improve the accuracy of quantitative analysis of aluminum alloy, a quantitative analysis model of Cu element in aluminum alloy was established by combining laser-induced breakdown spectroscopy with multivariate linear regression, median Gaussian kernel support vector machine regression and standardized partial least squares regression. Third order minimum background removal and wavelet threshold denoising were performed on the collected LIBS spectra to improve the SNR of LIBS spectra. The optimal training set and prediction set were selected from the processed data. The calibration model was established using multi variable linear regression method, medium Gaussian kernel support vector machine regression method and normalized partial least squares fitting regression method. Two characteristic lines of Cu I 324.80 nm and Cu I 327.43 nm and Libs spectral data in the range of 323~329 nm were used for quantitative analysis. The fitting coefficient ( $R^2$ ), root mean square error (RMSEC), root mean square error of prediction (RMSEP) and average relative error (ARE) of the three Libs quantitative analysis models were compared and analyzed. The results show that compared with the multivariable linear regression method and medium Gaussian kernel support vector machine regression method, the precision and accuracy of the standardized PLSR model are significantly improved for the quantitative analysis of Cu element in aluminum alloy, and the  $R^2$ , RMSEC, RMSEP and ARE of the Libs calibration curves are 0.997, 0.014 Wt%, 0.129 Wt% and 3.053%, respectively. The results show that the standardized PLSR method has more advantages in improving the accuracy and generalization of the calibration model, and can effectively reduce the influence of parameter fluctuation and self-absorption effect on the quantitative analysis of aluminum alloy.

**Keywords** Laser-induced breakdown spectroscopy; Standardized partial least squares regression; Medium Gaussian kernel support vector machine regression; Multivariate regression; Aluminum alloy

(Received Jan. 16, 2021; accepted Feb. 17, 2021)

\* Corresponding authors