

基于 LIBS 与 GA-PLS 的钢铁中 Mn, Ni 元素定量分析研究

杨淋玉^{1,2,3}, 丁宇^{1,2,3*}, 战晔⁴, 朱绍农^{1,2,3},
陈雨娟^{1,2,3}, 邓凡^{1,2,3}, 赵兴强^{1,2,3}

1. 南京信息工程大学, 江苏省大数据分析技术重点实验室, 江苏 南京 210044
2. 南京信息工程大学, 江苏省大气环境与装备技术协同创新中心, 江苏 南京 210044
3. 南京信息工程大学, 江苏省气象能源利用与控制工程技术研究中心, 江苏 南京 210044
4. 空军航空大学航空作战与勤务学院, 吉林 长春 130022

摘要 钢材炼制过程锰、镍元素的含量均会对最终产品的硬度脆度产生影响, 但由于其添加的含量需要进行严格控制, 同时传统的钢铁成分检测的设备成本高、效率低、速度慢, 因此需要一种高精度的快速实时分析方法。利用遗传偏最小二乘法(GA-PLS)结合 LIBS 技术对钢铁样品光谱中的 Mn 和 Ni 两种元素进行定量检测, 并且与传统 PLS 的定量分析结果进行对比, 以验证 GA-PLS 模型预测性能。采用购置于钢材市场的 12 个钢铁样品, 其中 9 个样品的光谱信息作为校正集训练模型, 3 个作为测试集验证模型定量性能。GA-PLS 通过不断提高变量被选频率的阈值, 用不同阈值下的变量建立 PLS 模型, 对比选出最低 RMSECV 时的阈值(Mn 和 Ni 元素的光谱输入变量被选频率的最佳阈值分别为 8 和 7)。结果显示: GA-PLS 锰元素预测结果的 R_p^2 和 RMSE_P 分别是 0.999 0 和 1.347 3, 相对分析误差(RPD)为 2.5; 镍元素预测结果的 R_p^2 和 RMSE_P 分别是 0.999 5 和 0.525 4, RPD 为 8.6, 最终预测的结果优于 PLS。该结果表明了 GA-PLS 算法在冶金金属元素分析领域具有可持续性挖掘的潜力, 同时也将促进 LIBS 技术在钢铁冶炼领域更深层次的应用。

关键词 钢铁; 元素定量检测; 激光诱导击穿光谱; 化学计量学

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2022)06-1804-05

引言

在钢铁的冶炼过程中, 一些添加元素对于提高钢铁产品的性能方面起着关键作用。其中锰元素(Mn)作为一种弱去氧剂, 与钢铁的硬度性质有着密切联系, 工业中也通常通过添加该元素来提高最终产品的塑性, 但 Mn 元素的添加并不是无限制的, 若超过一定限度则会使得钢材更易断裂和生锈; 镍元素(Ni)不仅可以提高钢材的强度, 还可以使得钢铁在低温条件下更好地保持自身物理性质与耐腐蚀性, 但 Ni 元素的成本相对较高。综合来看, 在炼制过程中, 我们必须对添加元素进行实时准确的检测, 从而严格控制这些元素的含量来确保最终产品的质量和成本。因此, 我们需要一种高精度的快速分析方法。

激光诱导击穿光谱技术(LIBS)被认为是在冶金行业最有前途的分析手段之一^[1-2], 作为一种检测速度快且无需样

品预处理的分析方法^[3], 对于钢铁炼制过程中针对添加元素的即时检测有着极其重要的意义。但由于钢铁中的元素极其丰富, 其 LIBS 光谱十分复杂^[4], 会对基于 LIBS 的元素含量预测带来较大影响。而化学计量学方法在特征变量的选择与运算速度方面与标定法相比有着明显的优势, 对于处理多元元素的非线性问题有很大的帮助, 各种算法在 LIBS 领域也有着十分广泛的应用^[5-9]。其中 PLS 作为一种经典的多元统计分析方法, 具有计算误差小、速度快、准确性高等优点, 随着使用场景的不断增多, 其结合多种变量选择方法发展出了一些更加完善的建模预测算法, 例如区间偏最小二乘法(iPLS), 遗传偏最小二乘法(GA-PLS)以及连续投影偏最小二乘法(SPA-PLS)等, 这些算法的多重优势也在不同领域得到了应用^[10-12]。

国内郭连波等^[13]利用 LIBS 技术检测了钢铁中的 V 和 Ti, 建立了内定标法的钢铁样品中 V 和 Ti 含量的光谱分析定标曲线, 结果显示两种元素的测定相对误差均可降低到

收稿日期: 2021-05-26, 修订日期: 2021-07-28

基金项目: 江苏省高校自然科学研究面上项目(17KJB535002), 南京信息工程大学人才启动项目(2243141701023)资助

作者简介: 杨淋玉, 女, 1997 年生, 南京信息工程大学硕士研究生 e-mail: yangliny@nuist.edu.cn

* 通讯作者 e-mail: dingyua@163.com

4.0%以下,证明了 LIBS 对于钢铁样品中钒、钛含量的测定的适用性;丁宇等^[14]基于 LIBS 与内标法对钢铁中的 S 和 P 元素进行了定量检测,实验表明各元素定量结果的相对标准偏差最大值为 2.6%;国外的 Kashiwakura 等^[15]结合 LIBS 和 PLS 对 5 种奥氏体不锈钢进行了相互鉴别, Cr, Mo, Nb 和 Ti 元素的结果显示相对标准偏差小于 10%; Sturm 等^[16]利用 LIBS 对钢铁标准样品中的 C, Si 和 Ni 等元素进行了定量检测,结果显示 C 的检测限为 $34 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$,证实了高合金钢可通过碳的 LIBS 测量进行分类,同时 Si 和 Ni 等元素分析校准曲线的决定系数在很宽的质量分数范围内大于 0.98。

综合国内外研究现状来看, LIBS 技术在钢铁分析领域已经有了大量的元素针对性研究,虽然这些研究所涉猎的元素范围十分广泛,但这些研究大多都是使用简单的标定法,很少结合化学计量学方法,且在 LIBS 领域被频繁使用的遗传偏最小二乘法在国内的相关研究中很少被应用。因此,本论文基于 LIBS 技术对钢铁中的锰、镍两种添加元素进行分析,建立 PLS 和 GA-PLS 定量预测模型,探索变量选择对于两种元素定量分析性能提升的效果,以选出更加合适两种元素的定量检测方法。

1 方法

1.1 偏最小二乘法

偏最小二乘法(PLS)是一种多元素数学优化算法,其建模流程主要是从自变量和因变量矩阵中逐级提取主成分,并求得各自的协方差,最后根据交叉验证 REMSECV 的结果建立预测分析模型。该算法能够很好地克服自变量之间的共线性问题^[17]。

1.2 遗传偏最小二乘法

遗传算法(genetic algorithm, GA)是一种随机优化算法,该算法模拟了达尔文的生物进化论并将其融入变量选择过程当中,从而寻找最优解。GA-PLS 筛选特征波长的基本思想是:将光谱视为一条染色体,从而光谱上的每一个波长变量都是一个基因,将变量 1/0 编码后通过自然选择进行遗传迭代,并对每次迭代中被选中的波长点进行 PLS 回归预测,评价每个模型的性能。由于 GA 是一种随机性算法,因此在使用过程当中主要改变参数多次运行,之后对比各个波长被选中的频率与多组结果的 RMSECV,筛选出 RMSECV 最小时的输入变量,作为最终 GA 选择的特征波长点^[18]。

2 实验部分

2.1 装置

实验激发源采用灯泵浦电光调 Q 紧凑纳秒激光器(Beamtech China, Dawa-200),波长为 1 064 nm,激光器工作频率 1 Hz,实验中脉冲能量为 189 mJ,光谱积分时间设定为 1.05 ms,将延时时间设置为 $3 \mu\text{s}$ 。如图 1 所示,实验过程中,钢铁样品直接放置在样品移动台上,高能激光脉冲通过聚焦镜(焦距为 100 mm)聚焦在样品表面,烧蚀样品并产生等离子体,随后光纤探头收集辐射出的光谱信号并通过光纤

耦合至光谱仪(Avantes, AvaSpec-ULS2048-2-USB2)。PC 端使用 Avasoft 8.0 显示并保存样品光谱,最终获得到的光谱波长范围在 198~425 nm 之间,光谱分辨率 0.07 nm,共计 4 096 个波长点。该实验在常温常压下完成。

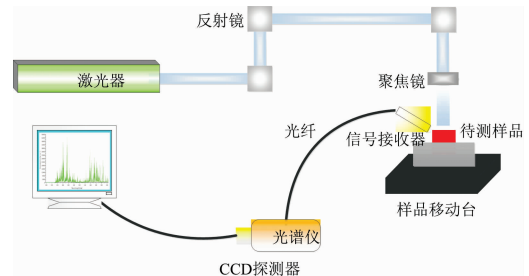


图 1 实验装置图

Fig. 1 Experimental setup

2.2 样品

本实验所需的 12 个钢铁样品(西宁特殊钢股份有限公司)均购置于钢材市场,每个样品被切割成 $\phi 20 \times 6$ mm 的钢柱,所有样品中 Mn 和 Ni 元素的成分如表 1 所示。实验中每个样品共选择 20 个测量位点,每个测量位点进行三次光谱获取并取平均值,最终每个样品获得 20 条分析光谱。

表 1 12 个钢样中的 Mn 和 Ni 元素含量(Wt%)

Table 1 Content of Mn and Ni in 12 steel samples (Wt%)

编号	钢样牌号	Mn	Ni
1	20Cr	0.605	0.108
2	20CrMo	0.622	0.018
3	20CrNiMo	0.891	0.013
4	35#	0.542	0.046
5	35CrMo	0.581	0.022
6*	40Cr	0.793	0.451
7	42CrMo	0.920	0.015
8	201	16.5	2.07
9*	202	10.2	4.04
10	303	1.76	8.58
11	304	1.15	8.16
12*	316	0.836	10.2

注: * 表示被选为测试集

3 结果与讨论

3.1 定性分析

光谱中的波长与其对应的强度是用来定性表征被分析样品中各元素含量的重要信息。图 2 为本次实验所分析的全部光谱平均后的光谱图,结合 NIST 数据库可以发现, Mn 元素在 257.61, 259.37 和 403.076 nm 位置的特征线信号较为突出,而 Ni 元素在 352.45, 356.63 和 361.93 nm 位置特征线信号较强。但从图中可以看出,除了被分析的 Mn 和 Ni 元素, Fe, Cu, Cr 和 Si 等其他元素的特征波长点与 Mn 和 Ni 元素相差不大,且由于含量更多,其特征谱线的强度有很大一部分都强于 Mn 和 Ni 两种元素,这些因素都会干扰后续

的定量分析，因此变量选择是十分必要的。

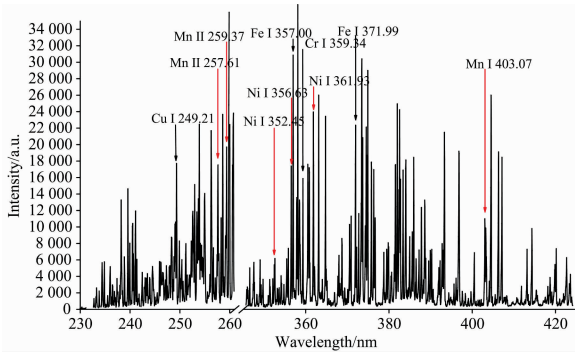


图 2 钢铁样品典型光谱

Fig. 2 Typical spectra of steel samples

3.2 不同 PLS 模型的预测性能

3.2.1 PLS 模型预测性能

在 PLS 的建模过程中，最佳潜变量的选择至关重要，其关系到模型的稳定性和准确性。实验中通过交叉验证确定两种元素的最佳潜变量数，最终取 3 作为对 Mn 和 Ni 两元素建立 PLS 模型的运行参数。

如图 3 所示，Mn 元素的校正集 $R_c^2 = 0.8656$ ， $RMSE_c = 1.8018$ ；测试集预测结果的 $R_p^2 = 0.6610$ ， $RMSE_p = 4.5610$ 。

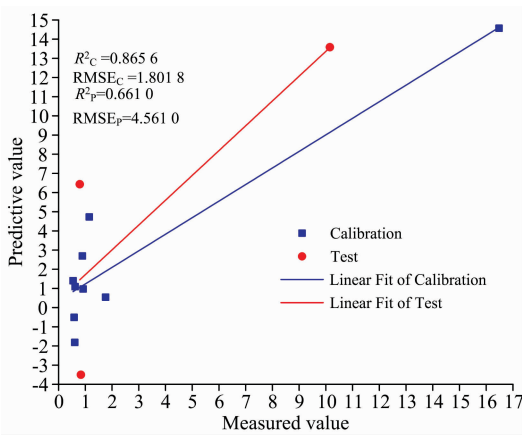


图 3 PLS 模型对锰元素的预测结果

Fig. 3 PLS model prediction results for Mn elements

如图 4 所示，Ni 元素的校正集 $R_c^2 = 0.9692$ ， $RMSE_c = 0.5975$ ；测试集预测结果的 $R_p^2 = 0.9637$ ， $RMSE_p = 1.2188$ 。

3.2.2 GA-PLS 模型的预测性能

实验中，GA-PLS 算法变量选择的范围为整条光谱，共计 4 096 个波长点。运行过程中遗传算法的控制参数设定为：染色体数量为 30，平均每条染色体有 5 个变量，50% 的概率发生种群变异，1% 的概率发生种群交叉，遗传迭代次数 100 次。为了防止遗传算法运行过程中的随机性对波长点筛选结果的影响，改变每次迭代的计算次数，每种次数进行 20 次计算，最终确定计算次数为 35。

对于 Mn 元素，通过不断提高变量被选频率的阈值，利

用阈值以上的变量建立多个 PLS 模型，对比程序输出的所有模型的 RMSECV 值，当阈值为 8 时，被选 8 次以上的变量所建立的模型 RMSECV 最低，据此建立 Mn 元素 GA-PLS 预测模型如图 5 所示，Mn 元素 GA-PLS 模型的校正集 $R_c^2 = 0.9028$ ， $RMSE_c = 2.0912$ ；测试集预测结果 $R_p^2 = 0.9990$ ， $RMSE_p = 1.3473$ 。

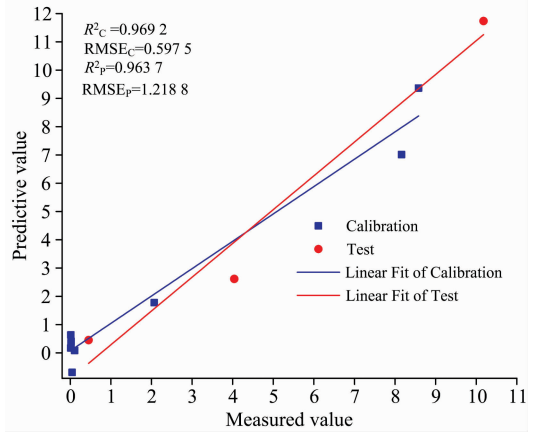


图 4 PLS 模型对镍元素的预测结果

Fig. 4 PLS model prediction results for Ni elements

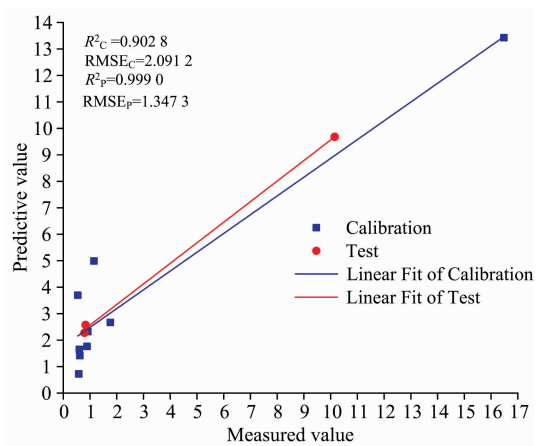


图 5 GA-PLS 对 Mn 元素的预测结果

Fig. 5 Screening and prediction results of Mn by GA-PLS

对于 Ni 元素，选择出被选用 7 次以上的变量点作为 PLS 建模的输入变量，建立 Ni 元素的 GA-PLS 预测模型如图 6 所示，Ni 元素 GA-PLS 模型的校正集 $R_c^2 = 0.9884$ ， $RMSE_c = 0.3716$ ；测试集预测结果的 $R_p^2 = 0.9995$ ， $RMSE_p = 0.5254$ 。

3.3 模型预测性能对比

两元素的算法对比结果如表 2 所示，对于 Mn 元素，当不进行变量选择时，PLS 所建模型的精确度极差，无法达到使用要求；通过 GA 筛选特征变量之后，尽管校正集的 $RMSE_c$ 相较于 PLS 有所下降，但测试集预测性能有了明显提高，模型的稳定性和验证精度均有了明显提升， R_p^2 由全光谱建模的 0.6610 显著提高到了 0.9990， $RMSE_p$ 由 4.5610 优化到了 1.3473，且 RPD 由 1.5 提升到 2.5。

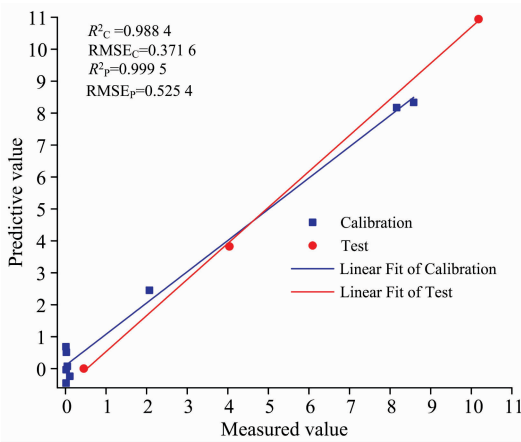


图 6 GA-PLS 对 Ni 元素的预测结果

Fig. 6 Screening and prediction results of Ni by GA-PLS

对于 Ni 元素，利用全光谱 PLS 模型预测校正集时结果精确度很好，但在 R^2 没有明显改变的情况下，测试集 $RMSE_p$ 表现出明显的上升，说明光谱中确实掺杂了过多的干扰变量，影响了 PLS 的建模精度；而 GA-PLS 的建模效果相较于 PLS 有了明显提高， R_p^2 由 PLS 的 0.963 7 提高到了 0.999 5， $RMSE_p$ 由 PLS 的 1.218 8 显著降低到了 0.525 4，且 RPD 由 4.0 上升到了 8.6，表现出了预测结果极好的精确度和稳定性。可见，GA-PLS 模型的准确度和预测能力更好，更适用于 Mn 和 Ni 元素的定量检测。

表 2 PLS 和 GA-PLS 模型结果比较

Table 2 Comparison of results for PLS and GA-PLS models

元素	算法	校正集		测试集		
		R_c^2	$RMSE_c$	R_p^2	$RMSE_p$	RPD
Mn	PLS	0.865 6	1.801 8	0.661 0	4.561 0	1.5
	GA-PLS	0.902 8	2.091 2	0.999 0	1.347 3	2.5
Ni	PLS	0.969 2	0.597 5	0.963 7	1.218 8	4.0
	GA-PLS	0.988 4	0.371 6	0.999 5	0.525 4	8.6

4 结 论

使用了 PLS 和 GA-PLS 算法对钢铁样品中的 Mn 和 Ni 两种元素进行了定量分析，实验结果表明：PLS 由于输入变量为全光谱，光谱中的冗余信息对最终模型的影响过大，预测结果的准确性以及模型的稳定性均较差，而 GA-PLS 在多次运行择优的基础上，筛选出了真正有效的建模信息，使得最终的输入变量得到了较大程度的简化，预测结果的准确性和验证精度最佳，锰元素预测结果的 R_p^2 和 $RMSE_p$ 分别是 0.999 0 和 1.3473，相对分析误差 RPD 为 2.5；镍元素预测结果的 R_p^2 和 $RMSE_p$ 分别是 0.999 5 和 0.525 4，RPD 为 8.6。综合来看，LIBS 结合 GA-PLS 能够快速准确的对钢铁中的 Mn 和 Ni 两种添加元素进行定量检测，该结果可以为钢铁中添加元素成分的实时监测提供一定的技术参考。

References

[1] Stehrer T, Praher B, Viskup R, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24(7): 973.
 [2] Herrera K, Tognoni E, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2009, 24(4): 413.
 [3] Singh J, Kumar R, Awasthi S, et al. Food Chemistry, 2017, 221: 1778.
 [4] Kasem M A, Gonzalez J J, Russo R E, et al. Talanta, 2013, 108: 53.
 [5] Deng F, Ding Y, et al. Plasma Science and Technology, 2020, 22(7): 74005.
 [6] Liang J, Li M, et al. Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems, 2020, 207: 104179.
 [7] Gómez-Nubla L, Aramendia J, et al. Microchemical Journal, 2018, 137: 392.
 [8] Li X W, Yang Y, et al. Plasma Science and Technology, 2020, 22(7): 122.
 [9] Ding Y, Zhang W, et al. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2020, 35(6): 1131.
 [10] Li H, Huang M, et al. Optics Express, 2020, 28(2): 2142.
 [11] ZHU Shao-nong, DING Yu, et al(朱绍农, 丁宇, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2020, 40(12): 3812.
 [12] SHI Ming-xin, WANG Ao-song, et al(时铭鑫, 王傲松, 等). Metal. Anal. (冶金分析), 2021, 41(1): 30.
 [13] GUO Lian-bo, ZHANG Yong, et al(郭连波, 张庸, 等). Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析), 2014, 34(1): 217.
 [14] DING Yu, XIONG Xiong, et al(丁宇, 熊雄, 等). Acta Photonica Sinica(光子学报), 2018, 47(8): 0847011.
 [15] Shunsuke Kashiwakura, Kazuaki Wagatsuma. ISIJ International, 2020, 60(6): 1245.
 [16] Sturm V, Erben B, Fleige R, et al. Optics Express, 2019, 27(25): 36855.
 [17] Cui M, Deguchi Y, Wang Z, et al. Plasma Science and Technology, 2019, 21(3): 56.
 [18] Shourian M, Mousavi S J. Water Resources Management, 2017, 31(15): 4835.

Quantitative Analysis of Mn and Ni Elements in Steel Based on LIBS and GA-PLS

YANG Lin-yu^{1,2,3}, DING Yu^{1,2,3*}, ZHAN Ye⁴, ZHU Shao-nong^{1,2,3}, CHEN Yu-juan^{1,2,3}, DENG Fan^{1,2,3}, ZHAO Xing-qiang^{1,2,3}

1. Jiangsu Key Laboratory of Big Data Analysis Technology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China
2. Jiangsu Collaborative Innovation Center on Atmospheric Environment and Equipment Technology, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China
3. Jiangsu Engineering Research Center on Meteorological Energy Using and Control, Nanjing University of Information Science & Technology, Nanjing 210044, China
4. College of Aviation Combat & Service, Aviation University of Air Force, Changchun 130022, China

Abstract The content of manganese and nickel in the steel refining process will affect the hardness and brittleness of the final product, but the added content needs to be strictly controlled. At the same time, the traditional steel composition detection equipment had a high cost, low efficiency and slow speed. Therefore, a high-precision, fast and real-time analysis method is needed. This article used genetic partial least squares (GA-PLS) combined with LIBS technology to quantitatively detect the two elements of Mn and Ni in the spectrum of steel samples and compared the results with the quantitative analysis of traditional PLS to verify the predictive performance of the GA-PLS model. This experiment used 12 steel samples purchased in the steel market, the spectral information of 9 samples was used as the calibration set training model, and the spectral information of 3 samples was used as the test set to verify the quantitative performance. GA-PLS continuously raised the threshold of the selected frequency of the variable, established the PLS model with the variables under different thresholds, and compared the threshold when the lowest RMSECV was selected (the optimal thresholds for the selected frequency of the spectral input variables of Mn and Ni were 8 and 7 respectively). The results of GA-PLS showed that the R_p^2 and $RMSEP$ of the GA-PLS manganese prediction results were 0.999 0 and 1.347 3, and the relative analysis error (RPD) was 2.5; the R_p^2 and $RMSEP$ of the nickel prediction results were 0.999 5 and 0.525 4, respectively, and the RPD was 8.6. The final predicted result was better than PLS. The results show that the GA-PLS algorithm has the potential for sustainable mining in metallurgical metal element analysis, and will also promote the deeper application of LIBS technology in the field of steel smelting.

Keywords Steel; Element quantitative detection; LIBS; Stoichiometry

(Received May 26, 2021; accepted Jul. 28, 2021)

* Corresponding author