

DOI: 10. 19650/j. cnki. cjsi. J2412721

LIBS 结合 ASG-LWNet 的煤中有机元素定量分析

彭庆澳, 易辉, 郑磊

(南京工业大学电气工程与控制科学学院 南京 211816)

摘要:针对 LIBS 在煤质检测中受到基体效应或环境因素的干扰导致定量分析准确度降低的问题,本文提出一种基于激光诱导击穿光谱结合 ASG-LWNet 的方法,用于快速准确定量分析煤中有机元素。首先,利用激光诱导击穿光谱仪对 34 组煤质样品的 LIBS 光谱进行采集;然后,采用自适应 SG 滤波算法对采集后的光谱去噪,不断更新滤波器参数以适应不同的信号特性,以获得更好的滤波效果;最后,筛选 C、H 和 S 3 种元素的对应特征谱线输入 LWNet 模型作定量分析。实验表明,基于 ASG-LWNet 模型的 C、H 和 S 元素在测试集上的相关决定系数(R^2)分别为 0.998 4、0.973 2 和 0.995 4,均方根误差(RMSE)分别为 0.379 4、0.217 9 和 0.611,与未经去噪前相比,预测精度显著提高。结果表明,在光谱噪声复杂的情况下,该方法能够降低基体效应的影响,提高定量分析的准确度。

关键词: 激光诱导击穿光谱;煤质;自适应滤波;线性加权网络

中图分类号: O433.4 TH741 文献标识码: A 国家标准学科分类代码: 510.20

Laser-induced breakdown spectroscopy combined with ASG-LWNet for quantitative analysis of organic elements in coal

Peng Qingao, Yi Hui, Zheng Lei

(College of Electrical Engineering and Control Science, Nanjing Tech University, Nanjing 211816, China)

Abstract: To address the issue of low accuracy in quantitative analysis of coal quality testing using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) due to matrix effects or environmental factors, this article proposes a method for fast quantitative analysis of organic elements in coal based on LIBS technology combined with the ASG-LWNet algorithm. Firstly, the LIBS spectra of 34 coal samples are collected using a laser-induced breakdown spectroscopy instrument. Then, an adaptive SG filtering algorithm is used to denoise the collected spectra, continuously updating the filter parameters to adapt to different signal characteristics and achieve better filtering effects. Finally, the corresponding characteristic spectral lines of the elements C, H, and S are selected as inputs to the LWNet model for quantitative analysis. Experimental results show that the correlation coefficients of C, H, and S elements based on the ASG-LWNet model on the test set are 0.998 4, 0.973 2, and 0.995 4, respectively. And the root mean square errors are 0.379 4, 0.217 9, and 0.611, respectively. Compared with before denoising, the prediction accuracy is significantly improved. The results indicate that, in the case of complex spectral noise, this method can reduce the impact of matrix effects and improve the accuracy of quantitative analysis.

Keywords: laser-induced breakdown spectroscopy; coal quality; adaptive filtering; linear weighted network

0 引言

2023 年全国煤炭消费量增长 5.6%,煤炭消费量占能源消费总量的 55.3%^[1]。从长期来看,煤炭仍然会是我国能源消费的主力,其中发电煤耗在煤炭消费量中所占的比例很大,而煤炭燃烧是碳排放的主要来源之一。

因此,实现煤质的快速分析并降低煤炭燃烧污染物排放,对于我国实现碳中和目标至关重要。

目前,煤质元素检测的技术包括原子吸收光谱(atomic absorption spectrometry, AAS)^[2]、电感耦合等离子体质谱法(inductive coupled Plasma-Mass spectrometry, ICP-MS)^[3]和 X 射线荧光法(X-Ray fluorescence spectroscopy, XRF)^[4]等。然而,这些方法制备的样品所

需时间长并且操作过程复杂需要大量化学试剂,无法满足简单、快速、环保的检测要求。相比之下,激光诱导击穿光谱(laser induced breakdown spectroscopy, LIBS)技术是一种新型的原子发射光谱分析技术^[5],通过采用高能量密度的激光脉冲聚焦到被测样品表面,烧蚀激发产生等离子体,获取等离子体在产生到消亡过程中发出的光信号得到LIBS光谱,从而进行定性和定量分析。因其无需对样品进行复杂预处理并且可以快速检测多元素等优点,LIBS光谱技术已被广泛应用于环境检测^[6]、食品安全^[7]、岩性分析^[8]等领域,因此其在煤质分析领域具有广阔的应用场景。

然而,在利用LIBS进行煤质定量分析过程中,由于样品的基体效应的存在、谱线的自吸收效应的影响以及激光参数的变化等因素的,这些因素会导致特征谱线漂移,相邻谱线峰值的重合干扰等现象^[9],进而对测量的准确性产生影响,因此,提高LIBS定量分析的准确性具有重要意义。姚顺春等^[10]通过采用合适的内标方法,降低了LIBS分析中由于不同粉煤灰基体效应而引起的问题,实现了不同样品间未燃碳含量的准确检测。田志辉等^[11]采用主成分分析和多元回归方法,将XRF与LIBS相结合建立煤热值的预测模型,提高了测量的准确性。徐水秀等^[12]将LIBS与傅里叶变换红外光谱结合,提高了对煤中的挥发分含量和热值的定量分析。Yao等^[13]利用LIBS结合遗传算法和人工神经网络对煤质的工业指标进行定量分析,提高了煤中挥发分和灰分的定量分析的准确度。郝晓剑等^[14]采用LIBS结合神经网络定标法,对煤中碳元素的含量进行预测,降低了定量分析误差。

基于上述分析,LIBS光谱中存在着丰富的数据信息,但由于光谱噪声的干扰以及基体效应等因素的影响,导致LIBS定量分析的准确度较低。因此,本文提出一种自适应Savitzky-Golay滤波结合多元定量线性加权网络(linear weighted network, LWNet)的LIBS煤质有机元素定量分析方法。首先,利用自适应SG滤波法对采集后的光谱进行去噪,以降低基体效应的影响;然后,筛选C、H和S3种元素的对应特征谱线并将其输入LWNet模型中进行进一步的特征提取,以提高定量分析的准确性;最后,建立针对煤中有机元素定量分析的ASG-LWNet模型。

1 算法原理

1.1 自适应SG滤波去噪

Savitzky-Golay平滑滤波方法是基于最小二乘拟合的卷积方法提出的,通过高阶多项式对滑动窗口内数据进行最小二乘拟合,用于平滑连续数据^[15]。传统的

Savitzky-Golay滤波算法需要手动选择窗口大小和多项式阶数,这往往依赖于经验或试错法,不仅效率低下,而且可能无法获得最佳的滤波效果。Schulze在Savitzky-Golay滤波的基础上提出了循环三点零阶Savitzky-Golay滤波法^[16],该方法将滤波的窗口宽度设置为3,并利用零阶多项式来拟合数据,通过多次循环逐渐去除光谱数据中的噪声,并且每次循环所去除的噪声最少。利用 χ^2 检验作为循环滤波终止条件,当光谱滤波后其残差服从标准差为 σ 的正态分布时,则停止循环。

由于LIBS光谱中存在着复杂的噪声信号,采用三点零阶Savitzky-Golay滤波无法到达满意的自适应去噪效果,因此,本文在循环三点零阶Savitzky-Golay滤波法的基础上,提出了改进的自适应SG滤波去噪算法。在原算法的基础上,根据LIBS光谱数据特点,将窗口大小作为可调节参数,逐次增加窗口宽度循环滤波,并将零阶多项拟合改为二次多项拟合,相比于滑动均值滤波,二次多项拟合具有更强的适应性,更适用于LIBS复杂光谱的处理,所减少的噪音要少于直接均值滤波,更有利于循环去噪,并且在迭代过程中,无需手动设置参数即可自动完成对光谱的去噪。在进行LIBS光谱去噪时,首先要计算其噪声标准差,然后计算 χ^2 的值来自动检测是否达到滤波停止条件,最后得到去噪后的光谱。

$$\chi^2 = \sum_{i=1}^N \frac{(s_i - f_i)^2}{\sigma^2} \quad (1)$$

其中, s_i 为光谱去噪信号, f_i 为原始光谱信号, σ 为原始光谱信号的噪声标准差, N 表示光谱信号长度。

1.2 线性加权网络

对于LIBS技术,原子光谱和离子光谱的波长与特定元素是一一对应的,光谱信号的强度与相应元素的含量存在定量关系。因此,线性模型可以反映LIBS光谱与元素含量的对应关系。偏最小二乘回归(partial least squares regression, PLSR)是LIBS中广泛使用的多变量定量回归线性模型^[17],可以剔除大量数据中重复出现的信息,消除无用的光谱信息,从而减少LIBS分析中随机噪声、基体效应和自吸收的影响。基于PLSR原理,本文提出一个LIBS光谱定量检测模型—线性加权网络(linear weighted network, LWNet)。LWNet的架构如图1所示,包含3个步骤。首先,将输入的光谱变量与权重系数(weight coefficient, WC)相乘挖掘出与所测元素含量高度相关的光谱;WC是该网络的参数,其值是通过自学习确定的,采用正态分布随机赋值,均值为0,标准差为0.01,利用随机梯度下降法来对权重进行优化,直到模型训练结束。然后,将权重变换后的光谱输入到由5个神经元和一个整流线性单元激活函数组成的密集层中,将复杂的光谱变量转换为5个输出,这一步类似于PLSR的线性回归(linear regression, LR)分析。不同之处在于,PLSR只能执

行1个LR分析,而LWNet可以并行执行5个LR分析,具有更全面的变量分析能力。最后将5个输出乘以权重(weight for linearly weighted network output, WO),并相加得到1个输出,以此提高LWNet的学习能力。

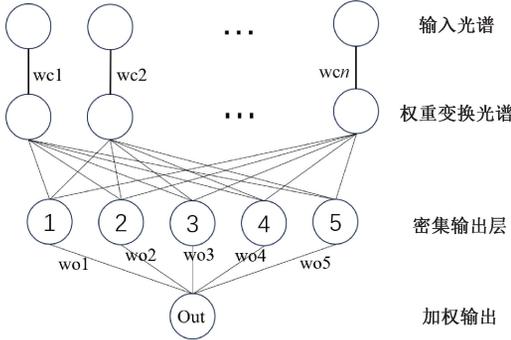


图1 线性加权网络的体系结构

Fig.1 Architecture of a linear weighted network

2 激光诱导击穿光谱结合 ASG-LWNet 方法

本文采用 LIBS 结合 ASG-LWNet 方法对煤中有机元素进行定量分析。该方法通过结合 LIBS 的快速、多元素检测能力和 ASG-LWNet 的特征提取能力,显著提高了煤中有机元素的分析精度,将 LIBS 光谱数据直接输入到 ASG-LWNet 模型中进行处理,提高了分析效率,并且 ASG-LWNet 模型能够快速有效地对大量 LIBS 光谱数据进行处理和分析,增强了数据处理能力,因此本文采用 LIBS 结合 ASG-LWNet 方法对煤中有机元素进行定量分析,分析流程如图2所示。

步骤1)样品准备:将待测的煤样进行压片处理,以确保表面的平整性和均匀性,以便激光束能够均匀照射到样品表面。

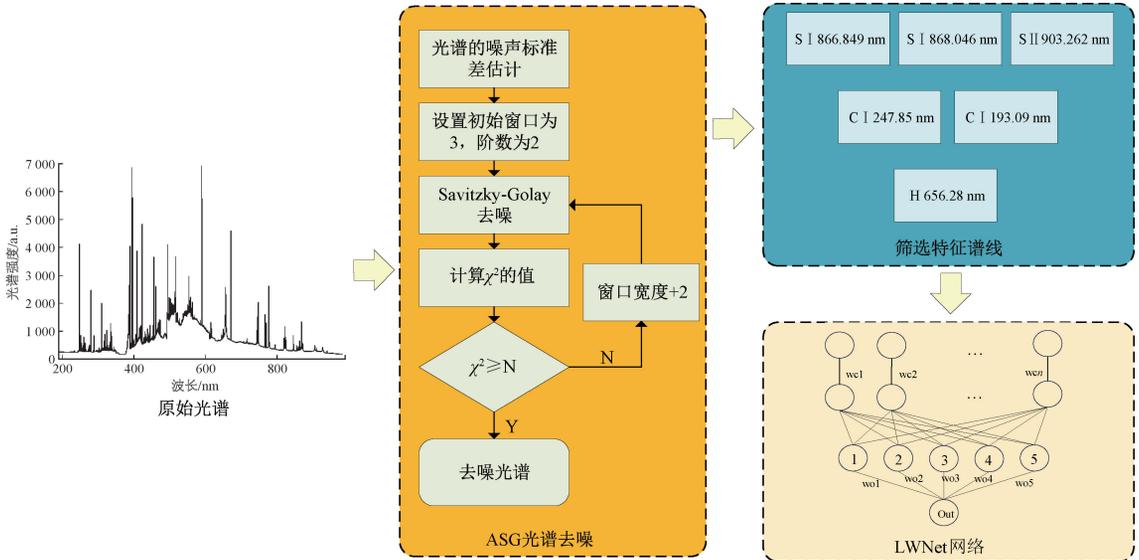


图2 LIBS结合ASG-LWNet分析流程图

Fig.2 Flowchart of LIBS combined with ASG-LWNet analysis

步骤2)LIBS光谱数据采集:通过光谱仪对煤样发射出的等离子体光谱信号进行采集。

步骤3)ASG光谱去噪:将采集到的LIBS光谱计算其噪声标准差,设置SG滤波的初始窗口为3,阶数为2,逐次增加窗口数,循环多次去除光谱噪声,利用 χ^2 检验作为循环滤波的终止条件,最终输出去噪光谱。为了评估去噪能力,采用信噪比(signal to-noise ratio, SNR)和均方根误差(root mean squared error, RMSE)两个指标来对信号的去噪信号进行评价。计算公式如下所示:

$$SNR = 10 \times \log \left[\frac{\sum_{i=1}^N f_i^2}{\sum_{i=1}^N (s_i - f_i)^2} \right] \quad (\text{dB}) \quad (2)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (s_i - f_i)^2} \quad (3)$$

式中: s_i 为含噪光谱, f_i 为去噪光谱, N 表示光谱信号长度。

步骤4)筛选特征谱线:根据美国NIST元素光谱数据库对煤中的有机元素C、H和S元素进行特征谱线选取,确保利用LIBS技术进行分析时的准确性和可靠性。

步骤5)LWNet定量分析:将LIBS光谱数据输入LWNet网络中进行定量分析,通过调整权重加强对特征信号的重视,以提高模型的稳定性。最后,通过决定系数 R^2 、均方根误差RMSE、平均绝对误差(mean absolute error, MAE)来对模型性能进行评价,计算公式如下所示:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2} \quad (4)$$

$$RMSE = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \quad (5)$$

$$MAE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N |y_i - \hat{y}_i| \quad (6)$$

其中, y_i , \hat{y}_i , \bar{y} 分别表示第 i 个煤样品待测指标含量的真实值、预测值和真实值的平均值。

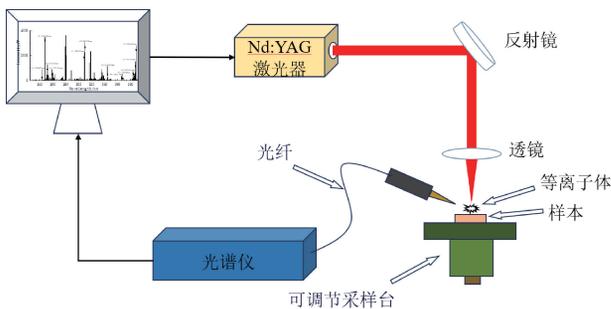
3 实验部分

3.1 实验装置及参数

本研究使用的 LIBS 采集系统使用了美国俄亥俄州 New Wave 制造商生产的 ND:YAG 脉冲激光器,该激光器的输出波长为 266 nm,脉宽为 10 ns,脉冲频率可以在 1~12 Hz 范围内灵活调节^[18]。激光束从激光器发出后,首先通过一个 45° 反射镜进行方向调整,随后经过聚焦透镜的精准聚焦,最终垂直照射到样品表面。聚焦后的光斑直径可调范围广泛,从 50~155 μm,为实验提供了极大的灵活性。

当激光烧蚀样品时,产生的等离子体辐射信号是 LIBS 技术中的关键信息。这些信号通过光纤高效传输至六通道光谱仪(由荷兰 Avantes 公司生产的 AvaSpec-2048FT 型号)。该光谱仪具备出色的性能,其检测波长范围覆盖 188.7~981.52 nm,最小门宽为 1.1 ms,且分辨率高达 0.05 nm。这使得实验能够精确捕获并分析 LIBS 信号中的细微特征。LIBS 系统原理如图 3(a) 所示。

该系统的硬件设备均被集成于一体机之中,实验所需参数的设定以及样品表面激光烧蚀位置的确定均通过一体机的专用软件实现。在本研究涉及的所有样本采集实验中,统一将激光能量设定为 17.5 mJ,光斑大小固定为 40 μm,脉冲频率设为 12 Hz,同时延迟时间设置为 0.3 μs,积分时间设置为 1.2 ms。LIBS 装置实物如图 3(b) 所示。



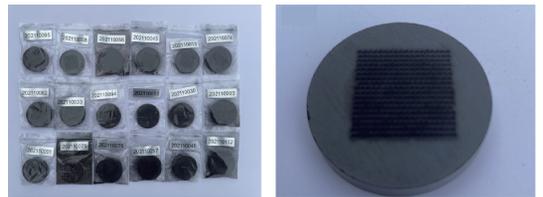
(b) LIBS 装置实物图
(b) Physical diagram of LIBS device

图 3 LIBS 实验装置

Fig. 3 LIBS experimental setup

3.2 样品制备与光谱采集

实验选择电厂常用的 34 个燃煤样品,煤质样品有机元素质量浓度如表 1 所示(由中国国电环保研究院提供)。为了建立有效的煤质元素定量分析模型,使测试集的样品元素浓度在等梯度上分布,故选取煤样编号 26~34 共 9 个样品作为测试集,其余 25 个样品(编号 1~25)作为训练集样品。为了保证光谱测量不受异物、颗粒大小和堆积密度不同的影响,所有样品经过细筛后颗粒度均小于 0.2 mm。另外,为了避免激光击打时样品粉尘飞溅,每次实验中取 3 g 煤矿粉末装在直径 25 mm 的模具中压制成饼状,以避免激光击打时样品粉尘的飞溅,如图 4(a) 所示。



(a) 激光击打前
(a) Before laser striking

(b) 激光击打后
(b) After laser striking

图 4 压制成煤饼的样品

Fig. 4 Samples compressed into coal cakes

激光诱导击穿过程中,为了避免局部采样点异常和激光器功率波动而影响整体实验结果,本实验采用三维移动台将样本水平移动,实现对样本的多点检测。即每个燃煤样本选取 324 个点位,每个点位收集 1 个光谱,并将 324 个光谱取平均值,以平均值代表该样本的光谱数据。激光击打后的样品如图 4(b) 所示。

3.3 分析谱线选择

实验获得了波段范围在 180.7~981.52 nm 之间的原始光谱数据,每个样本均详细记录了 12 298 个光谱特征。根据美国 NIST 元素光谱数据库对 C 元素、

表1 实验煤样的有机元素质量浓度

Table 1 Mass concentration of organic elements in experimental coal samples

煤样名称	C/%	H/%	S/%	煤样名称	C/%	H/%	S/%
1	64.617	4.177	0.567	18	56.272	3.528	1.142
2	50.766	3.344	0.885	19	53.433	2.582	4.456
3	60.465	4.000	1.062	20	61.831	4.085	1.147
4	73.899	4.839	1.025	21	59.773	5.674	0.495
5	66.118	4.461	0.881	22	59.984	5.663	0.833
6	64.269	3.565	1.050	23	64.335	6.231	0.413
7	75.059	4.853	0.537	24	65.846	6.199	0.576
8	70.956	4.382	1.175	25	66.759	8.207	0.432
9	53.351	3.516	3.361	26	66.937	6.079	0.635
10	50.459	3.359	0.839	27	61.454	4.926	3.271
11	65.542	4.563	0.682	28	66.291	6.452	0.173
12	59.653	3.733	1.245	29	71.322	4.094	2.175
13	58.262	6.694	0.494	30	79.604	3.802	0.663
14	59.243	6.552	1.215	31	59.655	3.733	1.244
15	59.184	5.511	0.624	32	47.022	2.574	1.402
16	56.295	5.472	0.685	33	59.301	2.805	2.901
17	61.862	3.054	1.303	34	53.635	2.825	4.355

H元素和S元素相关的谱线进行筛选^[19],图5为煤质样本的LIBS光谱图。选择C I 247.85 nm作为C元素的最优定量谱线,选择H 656.28 nm作为H元素的最优定

量谱线,选择SI 866.849 nm、SI 868.046 nm、SII 903.262 nm、SII 547.8194 nm作为S元素的最优定量谱线。

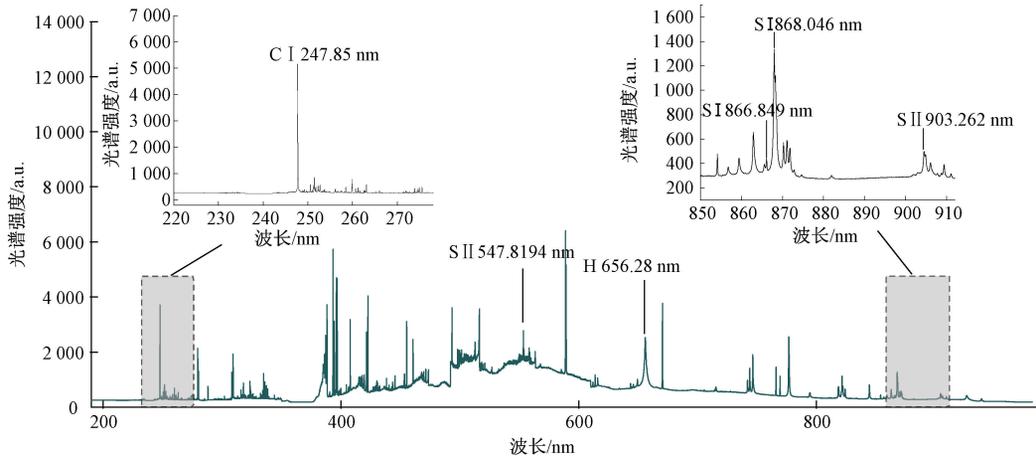


图5 煤质特征谱线的分布

Fig. 5 Distribution of coal quality characteristic spectra

3.4 实验结果分析

1) 自适应SG滤波去噪

采用本文煤质样品的实测光谱进行有机元素定量分析实验,其LIBS光谱图如图6所示。由图可知,光谱中存在含有噪声引起的不稳定信号以及基体效应引起的基

线漂移。小波阈值法是一种常用的信号平滑处理方法,且有较好的处理效果,因此,利用本文提出的自适应SG滤波法分别与小波阈值法和SG滤波法对光谱进行去噪效果对比,如图7所示。

由图7可知,利用小波算法进行去噪后的光谱图在

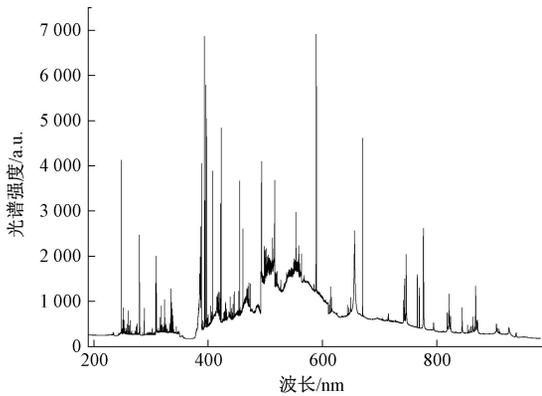


图 6 煤质样品原始光谱图

Fig. 6 Original spectrum of coal sample

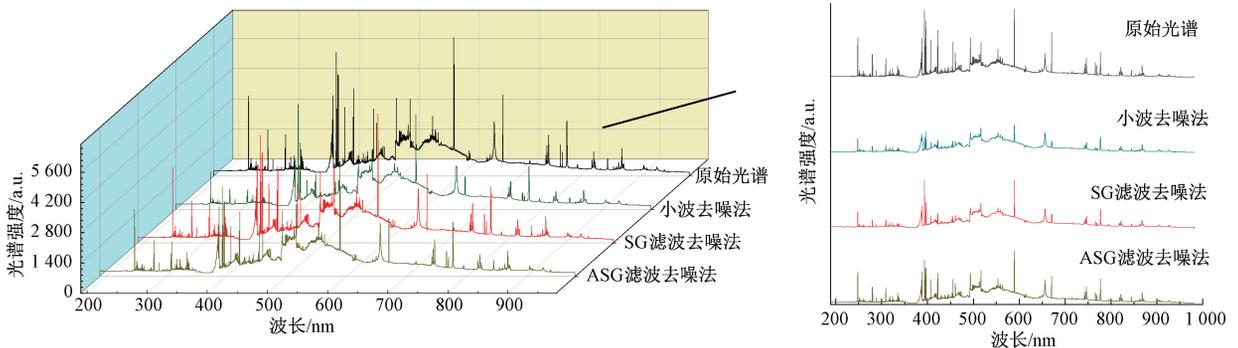


图 7 不同滤波算法去噪对比

Fig. 7 Comparison of different denoising filtering algorithms

表 2 不同算法去噪后性能评价指标

Table 2 Performance evaluation indicators of different denoising algorithms

评价指标	SNR/dB	RMSE
高斯滤波法	2.480 2	39.847
小波模极大值法	3.982 5	21.323
中值滤波法	3.268 1	25.784
Savitzky-Golay 滤波法	4.081 4	20.712
循环三点零阶 SG 滤波法	5.759 8	18.361
卡尔曼滤波法	5.032 7	20.731
本文方法	6.571 6	16.504

得到的 $SNR=6.5716$, 且 $RMSE=16.504$, 相比于其他去噪算法, 本文方法表现更好。

2) 光谱基线校正

由图 7 可知, 去噪后的 LIBS 光谱仍然还存有基线效应, 若不处理会降低对光谱信号的正确解读, 对接下来定量分析的准确度产生影响^[20]。因此, 为了减少基线漂移对实验的影响, 强化光谱信号, 采用惩罚最小二乘方法对

平滑效果上表现较好, 但对原始信号的细节信息丢失较多, 剔除了较多的有用信息。相比之下, Savitzky-Golay 滤波去噪后虽能较好的保留原始信息, 但在去噪效果上不如本文提出的自适应 SG 滤波去噪方法。为了进一步验证本文方法的优越性, 将本文方法与其他经典去噪算法作对比, 本文选择高斯滤波法 (标准差 $\sigma=1$, 高斯核大小为 5)、小波模极大值法 (小波基选用 db3, 分解层数为 4)、中值滤波法 (平滑窗口大小为 5, 平滑次数为 2)、Savitzky-Golay 滤波法 (窗口点数为 5, 阶数为 2)、循环三点零阶 SG 滤波法 (初始窗口点数为 3, 阶数为 0) 以及卡尔曼滤波法 (过程噪声协方差 $Q=0.01$, 测量噪声协方差 $R=1$) 与本文方法进行对比, 表 2 为不同方法对煤样光谱数据去噪后的定量评价指标。由表 2 可知, 本文算法

光谱数据进行基线校正, 惩罚项系数 λ 与权值 p 的取值分别为 105 和 0.02。基线校正后的 LIBS 光谱图如图 8 所示, 经校正后, 一定程度上消除了基线漂移的影响, 提升了数据的准确性。

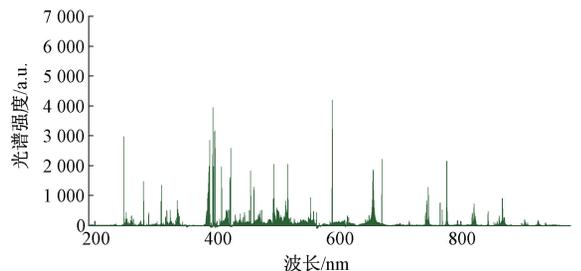


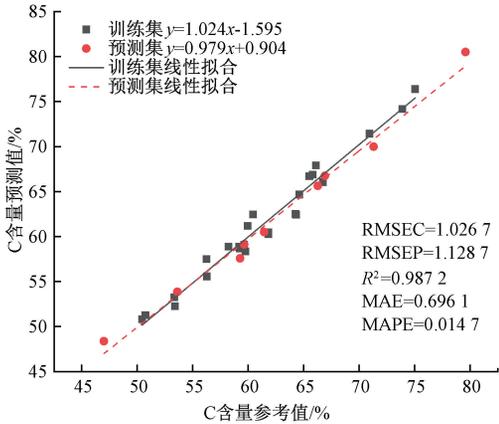
图 8 基线校正后 LIBS 光谱图

Fig. 8 LIBS spectrum after baseline correction

3) 煤质有机元素的 LIBS 定量分析

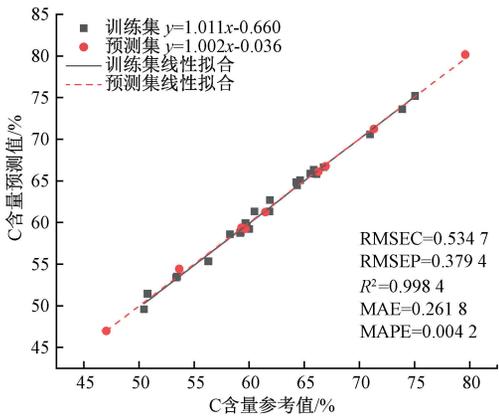
根据 LWNet 算法加权归一化后所提取出的特征光谱变量构建 C 元素含量预测模型, LIBS 光谱去噪前后预测结果如图 9 所示。由图可知, 在 LIBS 光谱去噪前, LWNet 模型在测试集上的 RMSE、MAE 和 R^2 如图 9(a)

所示,分别为 1.128 7、0.696 1 和 0.987 2,在训练集上的 RMSE 为 1.026 7。在光谱去噪后,LWNet 模型在测试集上的 RMSE、MAE 和 R^2 如图 9(b)所示,分别为 0.379 4、0.261 8 和 0.998 4,在训练集上的 RMSE 为 0.534 7。经光谱去噪后, RMSEP 下降了 37.1%, MAE 下降了 43.4%, R^2 提升了 1.1%,模型的校正性能得到显著提升。并且去噪前后,模型的 MAPE 分别为 0.014 7 和 0.004 2,都非常接近于 0,说明 LWNet 模型用来定量分析具有准确性和可靠性。



(a) 光谱去噪前LWNet模型预测结果

(a) Prediction results of the LWNet model before spectral denoising



(b) 光谱去噪后LWNet模型预测结果

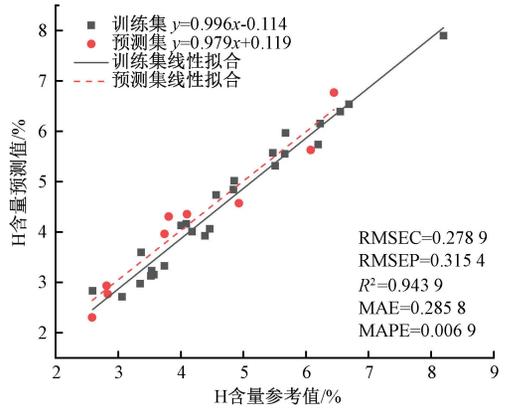
(b) Prediction results of the LWNet model after spectral denoising

图9 光谱去噪前后碳含量定量分析对比

Fig. 9 Comparison of quantitative analysis of carbon content before and after denoising of spectra

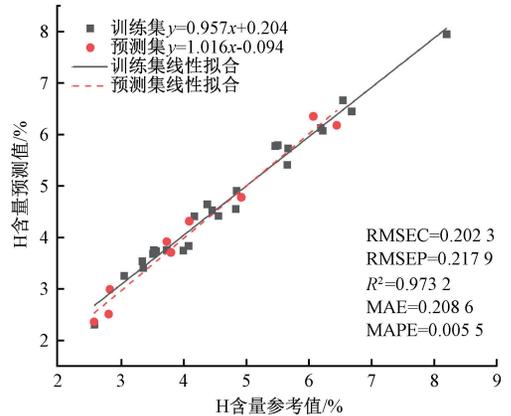
根据 LWNet 算法加权归一化后所提取出的特征光谱变量构建 H 元素含量预测模型,LIBS 光谱去噪前后预测结果如图 10 所示。由图可知,在 LIBS 光谱去噪前,LWNet 模型在测试集上的 RMSE、MAE 和 R^2 如图 10(a)所示,分别为 0.315 4、0.285 8 和 0.943 9,在训练集上的 RMSE 为 0.278 9。在光谱去噪后,LWNet 模型在测试集上的 RMSE、MAE 和 R^2 如图 10(b)所示,分别为 0.217 9、0.208 6 和 0.973 2,在训练集上的 RMSE 为

0.202 3。经光谱去噪后, RMSEP 下降了 30.91%, MAE 下降了 27.01%, R^2 提升了 3.1%,定量模型的精度进一步提高。



(a) 光谱去噪前LWNet模型预测效果

(a) Prediction performance of the LWNet model before spectral denoising



(b) 光谱去噪后LWNet模型预测结果

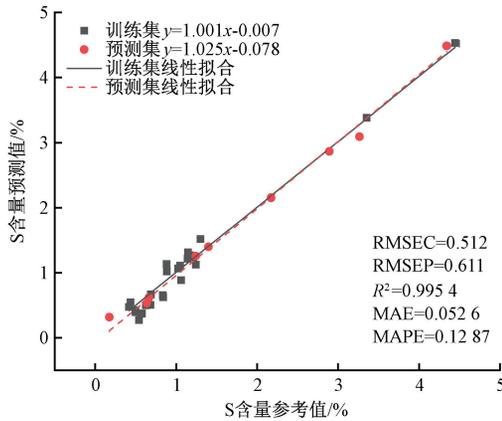
(b) Prediction results of the LWNet model after spectral denoising

图10 光谱去噪前后氢含量定量分析对比

Fig. 10 Quantitative analysis of hydrogen content before and after spectral denoising comparison

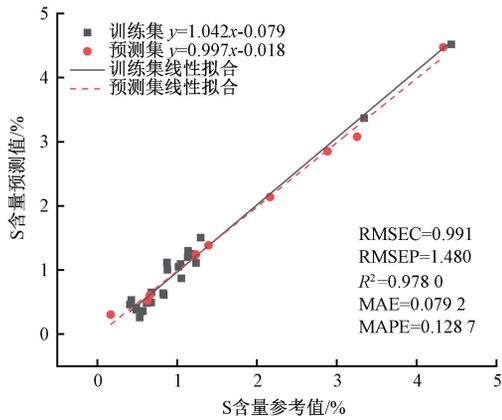
根据 LWNet 算法加权归一化后所提取出的特征光谱变量构建 S 元素含量预测模型,LIBS 光谱去噪前后预测结果如图 11 所示。由图可知,在 LIBS 光谱去噪前,LWNet 模型在测试集上的 RMSE、MAE 和 R^2 如图 11(a)所示,分别为 1.480、0.079 2 和 0.978 0,在训练集上的 RMSE 为 0.991。在光谱去噪后,LWNet 模型在测试集上的 RMSE、MAE 和 R^2 如图 11(b)所示,分别为 0.611、0.526 和 0.995 4,在训练集上的 RMSE 为 0.512。经光谱去噪后, RMSEP 下降了 58.7%, MAE 下降了 33.5%, R^2 提升了 1.7%。

基于上述 LIBS 定量分析结果可知,经过自适应滤波去噪后,模型的校正和预测性能均得到显著提升。表明 ASG-LWNet 与 LIBS 技术相结合具有良好的效果,ASG-LWNet 可以降低 LIBS 光谱数据信息冗余、噪声干扰和基



(a) 光谱去噪前LWNet模型预测效果

(a) Prediction performance of the LWNet model before spectral denoising



(b) 光谱去噪后LWNet模型预测结果

(b) Prediction results of the LWNet model after spectral denoising

图 11 光谱去噪前后硫含量定量分析对比

Fig. 11 Comparison of quantitative analysis of sulfur content before and after spectral denoising

体效应等因素的影响,从而提升 LIBS 光谱定量分析的精度。

4 结 论

基于激光诱导击穿光谱结合 ASG-LWNet 实现了煤中有机元素 C、H 和 S 的快速准确定量检测,ASG-LWNet 算法可以对光谱进行优化去噪并且有效挖掘特征光谱,构建更精确的定量分析模型。实验结果表明,基于 ASG-LWNet 模型的 C、H 和 S 元素的 R^2 分别为 0.9984、0.9732 和 0.9954, RMSE 分别为 0.3794、0.2179 和 0.611,相比于自适应去噪处理前的结果均有大幅提升。综上,ASG-LWNet 算法与 LIBS 相结合能有效的挖掘各元素的特征谱线,降低基体效应的影响,提高定量分析的准确性,为后续煤质微量元素的定量分析提供了有效方案。

参考文献

- [1] 国家统计局. 中华人民共和国 2023 年国民经济和社会发展统计公报[N]. 人民日报, 2024-03-01(010). National Bureau of Statistics. Statistical bulletin of national economic and social development of the People's Republic of China in 2023[N]. People's Daily, 2024-03-01(010).
- [2] THIEN H V, DONG V N. Matrix removal and enrichment of cadmium and lead in mineral-rich samples using liquid-liquid extraction and analysis by flame atomic absorption spectrometry [J]. Vietnam Journal of Chemistry, 2023, 61: 66-72.
- [3] KOARAI K, MATSUEDA M, AOKI J, et al. Rapid analysis of ^{90}Sr in cattle bone and tooth samples by inductively coupled plasma mass spectrometry [J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2021, 36(8): 1678-1682.
- [4] PETROVIC J, RANKOVIC D, SAVOVIC J, et al. Quantitative analysis of coal by laser-induced breakdown spectroscopy using TEA CO_2 laser as the excitation source[J]. Plasma Chemistry and Plasma Processing, 2022, 42(3): 519-533.
- [5] LIN J J, LI Y, LIN X M, et al. Fusion of laser-induced breakdown spectroscopy technology and deep learning: A new method to identify malignant and benign lung tumors with high accuracy [J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2024, 416(4): 1993-1000.
- [6] 付晓芬, 宋友桂, 张明玉, 等. 激光诱导击穿光谱技术在沉积物元素定量分析中的应用[J]. 光谱学与光谱分析, 2024, 44(3): 641-648. FU X F, SONG Y G, ZHANG M Y, et al. Application of laser-induced breakdown spectroscopy in quantitative analysis of sediment elements [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2024, 44(3): 641-648.
- [7] 闫文豪, 杨晓莹, 耿鑫, 等. 手持式 LIBS 结合随机森林用于鱼产品的快速鉴别分析[J]. 光谱学与光谱分析, 2022, 42(12): 3714-3718. YAN W H, YANG X Y, GENG X, et al. Rapid identification of fish products using handheld laser-induced breakdown spectroscopy combined with random forest [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2022, 42(12): 3714-3718.
- [8] FAN Y, WEI M X, ZHI CH C, et al. Chinese academy of sciences researchs report research in remote sensing[J]. Network Daily News, 2022, 25: 39-40.
- [9] LI X L, HUANG J, CHEN R Q, et al. Chromium in soil detection using adaptive weighted normalization and linear weighted network framework for LIBS matrix effect

- reduction[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2023, 448(15): 130885.
- [10] 姚顺春, 喻子彧, 徐水秀, 等. 氩气环境下煤炭的激光诱导等离子体特性研究[J]. *工程热物理学报*, 2023, 44(11): 3140-3150.
YAO SH CH, YU Z Y, XU SH X, et al. Study on the laser-induced plasma characteristics of coal in argon gas environment[J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2023, 44(11): 3140-3150.
- [11] 田志辉, 王树青, 张雷, 等. LIBS-XRF 联用多光谱煤质分析仪的研制与应用(特邀)[J]. *光子学报*, 2023, 52(3): 144-155.
TIAN ZH H, WANG SH Q, ZHANG L, et al. Development and application of a LIBS-XRF combined multispectral coal quality analyzer (invited)[J]. *Acta Photonica*, 2023, 52(3): 144-155.
- [12] 徐水秀, 喻子彧, 覃淮青, 等. 基于激光诱导击穿光谱的煤质快速分析研究及应用[J]. *量子电子学报*, 2021, 38(6): 727-750.
XU SH X, YU Z Y, TAN H Q, et al. Research and application of rapid coal quality analysis based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Journal of Quantum Electronics*, 2021, 38(6): 727-750.
- [13] YAO SH CH, MO J H, ZHAO J B, et al. Development of a rapid coal analyzer using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. *Applied Spectroscopy*, 2018, 72(8): 1225-1233.
- [14] 郝晓剑, 任龙, 杨彦伟, 等. 煤中激光诱导击穿光谱的碳元素定量分析[J]. *激光技术*, 2020, 44(2): 232-236.
HAO X J, REN L, YANG Y W, et al. Quantitative analysis of carbon elements in coal using laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Laser Technology*, 2020, 44(2): 232-236.
- [15] WANG R Q, QI Y, ZHANN Q, et al. A multi-step water quality prediction model based on the Savitzky-Golay filter and Transformer optimized network[J]. *Environmental Science and Pollution Research*, 2023, 30(50): 109299-109314.
- [16] SCHULZE H G, FOIST R B, IVANOV A, et al. Fully automated high-performance signal-to-noise ratio enhancement based on an iterative three-point zero-order savitzky-golay filter[J]. *Applied Spectroscopy*, 2008, 62(10): 1160-1166.
- [17] 高克铉, 李志刚, 徐长明, 等. 混合整体趋势扩散的虚拟样本构建及其血液光谱分析应用[J]. *仪器仪表学报*, 2019, 40(8): 167-175.
GAO K X, LI ZH G, XU CH M, et al. Construction of virtual samples for mixed overall trend diffusion and its application in blood spectral analysis[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2019, 40(8): 167-175.
- [18] ZHU ZH D, WU W CH, WANG L D, et al. Dual-wavelength laser source by spectral beam combining of two Nd:YAG pulse lasers[J]. *Applied Optics*, 2023, 62(8): 1939-1942.
- [19] CHENG J J, CAO ZH, HAN X D, et al. Coal analysis by single-beam-splitting laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) with support vector machine (SVM)[J]. *Analytical Letters*, 2023, 56(9): 1399-1409.
- [20] 吕峥, 庄炜, 吴越, 等. 基于改进 EMD 方法的 FBG 传感网络光谱基线校正研究[J]. *仪器仪表学报*, 2022, 43(1): 190-197.
LYU ZH, ZHUANG W, WU Y, et al. Research on spectral baseline correction of FBG sensor network based on the improved EMD method[J]. *Chinese Journal of Scientific Instrument*, 2022, 43(1): 190-197.

作者简介



彭庆澳, 2022 年于南京工业大学获得学士学位, 现为南京工业大学硕士研究生, 主要研究方向为 LIBS 成分分析。

E-mail: pqingao@163.com

Peng Qingao received his B.Sc. degree from Nanjing Tech University in 2022. He is currently a master student at Nanjing Tech University. His main research interest is composition analysis with LIBS.



易辉(通信作者), 2005 年于南京航空航天大学获得学士学位, 2012 年于南京航空航天大学获得博士学位, 现为南京工业大学教授, 主要研究方向为工业智能检测。

E-mail: yihui@njtech.edu.cn

Yi Hui (Corresponding author) received his B.Sc. degree from Nanjing University of Aeronautics and Astronautics in 2005 and received his Ph.D. degree from Nanjing University of Aeronautics and Astronautics in 2012. He is currently a professor of Nanjing Tech University. His main research interests is industrial intelligent detection.