

激光诱导击穿光谱检测铁矿石应用进展

杨雅雯^{1,2}, 严承琳¹, 徐鼎¹, 闵红¹, 杨敏丽², 刘曙^{*1}

(1. 上海海关工业品与原材料检测技术中心, 上海 200135; 2. 上海师范大学化学与材料学院, 上海 200214)

摘要:激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种原子发射光谱,具有实时、原位、微损、远距离、多元素同时分析等优势,在铁矿石检测领域受到关注。由于激光能量波动、基体效应、样品表面形貌等因素,LIBS在铁矿石定性、定量分析方面存在很多问题。化学计量学作为一种数据处理方法,能过滤噪声和提取有效信息,连接光谱与分析结果,对LIBS分析检测起到关键桥梁作用。近10年LIBS在铁矿石检测中的应用逐渐得到重视,LIBS可应用于鉴别铁矿石酸碱性,也可用于分析铁矿石原产地。针对铁矿石中全铁、钙、镁、硅、铝、钾、磷含量以及烧失量的定量分析,LIBS结合多变量回归已开展探索性工作,但工业应用仍不成熟。因此,如何推动LIBS在铁矿石检测领域的应用落地,仍然是一项重大挑战。

关键词:激光诱导击穿光谱(LIBS);化学计量学;铁矿石;分类;定量分析

中图分类号:O433.5⁺4;O657.38

文献标志码:A

文章编号:1000-7571(2020)12-0014-07

激光诱导击穿光谱(Laser-induced breakdown spectroscopy,简称LIBS)是一种原子发射光谱,它以高能激光脉冲为激发源,采集样品等离子体的原子发射光谱,根据反映元素信息的线状光谱对元素进行定性和定量分析,该技术具有实时、原位、微损、远距离、多元素同时分析等优点^[1]。2000年,在意大利比萨举办第一次国际LIBS会议,成立国际LIBS组织,目标是推动LIBS技术的成熟并开发其应用^[2]。David分别在2010年、2012年总结了等离子体与粒子的相互作用过程、LIBS仪器和检测方法的发展以及在不同领域材料的分析应用^[3-4]。J Mors^[5]报道了2008—2013年间的LIBS发展,展示了21世纪初丰富且重要的重大突破,涉及艺术作品^[6]、文化遗产^[7]、微生物^[8]、爆炸物^[9-10]、食品分析^[11]、地质研究^[12]和火星探测^[13-15]等领域。LIBS作为一颗冉冉上升的新星,研究者的目光聚焦到实际的地质样品分析中,Giorgio^[16]总结了LIBS对矿物、火成岩、沉积岩和变质岩、宝石、矿山矿石、考古文物和洞穴沉积物的元素检测和鉴别、分类等方面的研究成果,其中简要介绍了铁矿石的定量分析应用。

铁矿石是钢铁工业的基础原材料,我国近90%的铁矿石依赖进口,因此铁矿石的检测是国际贸易

中重要环节。铁矿石的元素分析技术主要包括化学滴定分析^[17]、原子吸收光谱法(AAS)^[18]、电感耦合等离子体原子发射光谱法(ICP-AES)^[19]、X射线荧光光谱法(XRF)^[20]等。前3种技术的使用需要对分析样品进行复杂和耗时的预处理,目标分析物须在原子化后的溶液中进行测定。XRF虽然也能对原始样品进行现场分析,但主要是能量色散型,无法检测原子序数在钠以下的元素,对硅、铝等元素的分析准确度不理想,限制了该方法在工业分析中的进一步发展。近年来激光诱导击穿光谱在铁矿石检测领域的应用越来越受到关注,基体效应是影响铁矿石定性、定量分析的重要因素,化学计量学作为一种数据处理方法,能过滤噪声和提取有效信息,为LIBS应用开拓了新的方向。本文介绍了LIBS的基本原理、技术特点,总结了激光诱导击穿光谱结合化学计量学的进展,综述了近10年来LIBS在国内外铁矿石分析检测中的应用进展,并对其今后的应用需求与技术间的改进进行了展望。

1 激光诱导击穿光谱简介

1.1 工作原理及仪器构成

LIBS的工作原理是激光传导并聚焦到样品表

收稿日期:2020-04-12

基金项目:海关总署科研项目(2019HK074);国家重点研发计划(2018YFF0215400)

作者简介:杨雅雯(1994—),女,硕士生,研究方向为激光诱导击穿光谱在铁矿石中的应用;E-mail:ayangyawen@163.com

* 通讯联系人:刘曙(1982—),男,正高级工程师,硕士,研究方向为矿产品检测技术及标准化;E-mail:liu_shu@customs.gov.cn

面形成高温等离子体,其中包含自由电子、受激原子和离子,等离子体在冷却过程中处于激发态的原子和离子跃迁到基态,释放出特征频率的光子,检测器捕捉后即特征元素的发射谱线,通过分析谱线的波长位置和强度从而实现样品的定性或定量分析^[21]。图 1 展示了常规 LIBS 装置由多个功能部件组成,主要包括:①激光器;②聚光系统;③三维样品台;④分光器;⑤检测系统;⑥计算机和电子设备^[22]。

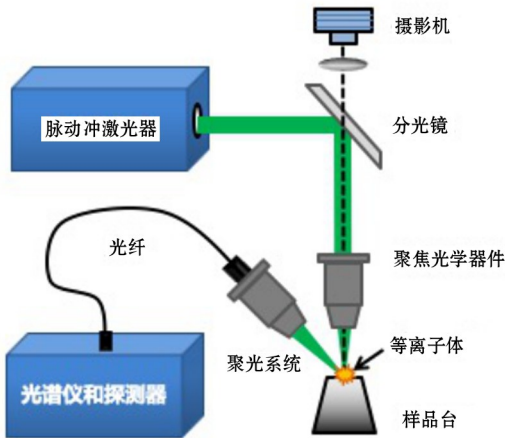


图 1 激光诱导击穿光谱原理图
Fig. 1 The LIBS instrument setup

1.2 技术特点

与原子吸收光谱法^[23]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[24]和 X 射线荧光光谱法^[25-28]相比,激光诱导击穿光谱^[2,23,29]主要具有以下技术特点。①无需制样:不需要样品前处理,LIBS 直接会聚脉冲激光轰击样品。②微损分析:极少量的样品被消耗,可被认为是无损或微破坏性。③全元素分析:理论上可测量光谱仪覆盖的全部元素,包括较轻的元素,如氢、铍、锂、碳、氮、氧、钠和镁等,并可同时检测。④远距离分析:激光聚焦和光谱收集均使用光学系统,实现远程非接触测量,为恶劣或危险环境下检测提供可能。⑤在线分析:分析速度快,因为等离子体的演化周期非常短,通常在几秒内能拿到分析结果,适用于快速分析和在线工业测量。

1.3 LIBS 数据处理

LIBS 只需要一个单独的分析操作就可以制备和激发所有的样品成分,LIBS 技术已经成为多元素快速分析方法之一。但是全元素分析的特性同时也带来了大量的背景噪声、干扰信号,如何从原始光谱图谱提取有效信息,对样品进行精准的定性、定量分析是目前 LIBS 技术应用主要面临的难题。化学计

量学是将数学和计算机科学应用于化学的一门新兴交叉学科,其任务是应用数学、统计学、计算机科学的理论和方法,获取有关物质系统的成分、结构等定性或定量信息,其理论和方法贯穿并服务于分析测量的全过程。利用化学计量学处理 LIBS 原始数据,其研究内容主要有数据预处理、分类和定量分析。

LIBS 所涉及的预处理方法主要包括基线校正、平滑去噪、重叠峰分辨和数据降维等^[30]。不同种类物质的 LIBS 光谱都存在差异,通过化学计量学方法可将差异信息提取出来并进行区分和判别物质所属种类^[31],分类模型包括有监督学习和无监督学习 2 种^[32]。LIBS 定量分析方法包括传统的单变量回归、多变量回归和无标分析法 3 种。传统的回归分析方法一般采用一元回归分析方法建立元素浓度和特征谱线强度之间的关系式。对于复杂的基体样品,建立一元回归关系式往往得不到理想的结果。因为在现代光谱分析技术中,获取和处理的光谱信号由一系列数据组成,是一个矢量数据,其变量间存在相互依赖关系。多变量分析方法可以充分利用 LIBS 光谱信息,提高定量分析的准确度。LIBS 分类和定量分析涉及的算法有主成分分析(PCA)^[33]、偏最小二乘(PLS)^[34]、人工神经网络(ANN)^[35]、支持向量机(SVM)^[36]和随机森林(RF)^[37]等。

2 铁矿石的分类研究

根据铁含量对铁矿石进行分类,可以有效控制铁矿石质量。Sheng 等^[38]利用 LIBS 光谱对 10 个铁矿石样品进行鉴别和分类,这是激光诱导击穿光谱在铁矿石模式识别领域的开创性工作。将 10 个铁矿石样品的 300 个 LIBS 光谱随机分为训练集(200 个光谱)和测试集(100 个光谱)。使用训练集构建 RF 分类模型,选择测试集作为测试本来验证所构建模型的性能。利用袋外值(OOB)估计对 RF 算法的两个参数(数的数量 n_{tree} 和随机选择变量 m_{try})进行了优化。RF 方法预测准确率平均为 100%,与 SVM 方法相比,具有更好的预测效果。整体而言,LIBS 结合 RF 算法首次应用于识别和鉴别铁矿石样品,对后续的研究工作提供了良好的基础。随后,李琳就利用 K 最邻近算法(KNN)对 LIBS 技术测量到的 5 种铁矿石数据进行训练,对铁矿石进行预测,确认该方法在与 LIBS 结合使用方面对铁矿石类别预测的准确性和可行性。

铁矿石的酸碱度是矿山企业和高炉企业的一项重要指标,一般定义为碱性氧化物(氧化钙和氧化

镁)与酸性氧化物(氧化铝和氧化硅)的浓度比。Yan 等^[39]将 LIBS 光谱建立了 N3 最邻近模型,实现了对酸性、半自熔、自熔和碱性 4 类铁矿石的分类。炉渣作为钢铁工业的重要副产品,炉渣的分类与鉴别对保证冶炼作业的顺利进行、钢材质量、金属回收率等方面起着决定性的作用。由于 LIBS 光谱的噪声会影响模型的准确度,Tang 等^[40]研究了基于可变重要度(VIRF)的 LIBS 技术与 RF 相结合的熔渣分类分析方法。

对进口铁矿石的原产地及品牌进行符合性验证,可以筛选掺杂、掺假、以次充好等现象,有望实现“快检快放”。本课题组^[41]利用 LIBS 结合 PCA-ANN 算法实现对澳大利亚、巴西和南非 3 个国家 14 种品牌铁矿石的分类和鉴别。采用 PCA 降维后的特征数据结合人工神经网络(简称 ANN)构建铁矿石原产地识别模型,ANN 模型中的函数为 Scaled Conjugate Gradient (SCG)算法,输入变量是前 25 个主成分,隐藏层的神经元数为 10,输出变量为澳大利亚、巴西和南非 3 个国家,训练集、验证集和测试集的分类准确率均为 100%。采用 PCA 降维后的特征数据结合 ANN 构建铁矿石品牌识别模型。ANN 模型中的函数为 SCG 算法,输入变量是前 25 个主成分,隐藏层的神经元数为 25,输出变量是 12 种铁矿石品牌,训练集、验证集和测试数据集的分类准确率分别达到 100%、99.19%和 99.19%。研究表明开发方法在快速鉴别铁矿石原产地和品牌方面有很好的应用前景。

3 铁矿石的定量分析研究

目前 LIBS 在铁矿石定量分析的检测项目主要包括全铁、钙、镁、硅、铝、钾、磷含量,以及酸碱度、烧失量。

3.1 全铁含量

铁元素以氧化物形态(三氧化二铁、四氧化三铁)存在于铁矿石中,铁矿石中全铁含量是评价铁矿石质量的关键指标,以 TFe%表示。铁矿石有无开采价值,开采后能否直接入炉冶炼及其冶炼价值如何,均取决于矿石的全铁含量。铁矿石的全铁含量与铁矿石的价格密切相关,因此全铁含量的分析尤为重要。LIBS 定量分析中由于铁元素为主要元素,存在严重基体干扰,使得 LIBS 单变量定量不准确。Sheng 等^[42]基于传统化学分析方法的观念,利用内标结合外标法校正特征光谱强度,建立校正曲线,有效消除基体效应的影响并且提高定量分析的准确

性。与此同时,内标法可校正样品中特征谱线的积分强度。方法所得结果为 $(20.17 \pm 0.08)\%$,绝对误差为 $(0.09 \pm 0.51)\%$,相对误差为 0.4462%。

通过 LIBS 谱图中多个特征峰与全铁含量数量关系建立多变量回归可以有效利用谱图信息,提高 LIBS 定量分析的准确度和精密性。Death 等^[43]利用 LIBS 光谱和主成分回归(PCR)对铁矿石中铁元素进行了定量分析,该模型的决定系数(R^2)为 0.99,预测平均相对误差为 4.7%。Yaroshchuk 等^[44]研究了 PCR、偏最小二乘回归(PLSR)、多区域偏最小二乘回归(MB-PLSR)和序列偏最小二乘回归(S-PLSR)对铁元素的定量分析,比较了不同波段光谱数据的建模效果。研究表明,PLSR 在铁元素测定中表现出优异的性能,验证集 R^2 为 0.97,预测均方根误差为 2.2%。Ding 等^[45]探索了结合 LIBS 技术和核极限学习机(K-ELM)算法对烧结矿全铁含量定量分析的方法。以 20 个烧结样品为校准样品,以它们的 LIBS 光谱数据作为输入变量,建立校准模型,其余 10 个烧结样品作为测试集样本。为了验证烧结样品校正模型的预测能力,采用均方根误差对基于 K-ELM 和 PLS 模型的性能进行了比较。结果表明,对于校正集和测试集,K-ELM 模型在定量分析全铁含量和碱度方面优于 PLS 模型。且 K-ELM 模型得到的相关系数均在 0.9 以上,均方根值相对较低。该方法能快速、有效地实现烧结矿全铁含量和碱度的定量分析,可用于冶金原料的分析和控制,从而缩短分析时间,节约生产成本。

3.2 钙、镁、硅、铝含量

铁矿石除了铁元素之外,还包括钙、镁、硅、铝、锰等常量元素,而且它们也是以氧化物方式存在于铁矿石中,其含量(质量分数,下同)为 0.1%~10%。1991 年,Grant 等^[46]首次利用 LIBS 光谱对铁矿石进行了多元素定量分析,以铁元素作为内标的基础上,钙、镁、硅、铝的分析精度在 2%~25%之间,检测极限为 0.01%,作者认为 LIBS 有可能从实验室发展为工业分析。后来,Sun 等^[47]在已知成分的一些铁矿标准样品中应用了 LIBS 来分析镁和硅,绘制了校准曲线。为了获得最佳的信噪比和精度,评估了最佳实验条件,包括重复率、样品上的激光火花数、激光能量、栅极延迟和栅极宽度时间。Barrette 和 Turmel^[48]采用 LIBS 技术成功开发了用于在线实时测量工业球团厂铁矿浆中硅、钙、镁、铝含量的方法,使用多变量算法校正,获得了与传统实验室灵敏度和精度相一致的分析结果。

为进一步提高 LIBS 在铁矿石分析中的定量精度, Lu 等^[49]提出了一种混合稀疏偏最小二乘支持向量机(Least-squares support vector machine, LS-SVM)模型。采用稀疏偏最小二乘法选择变量,建立了光谱数据与浓度之间的多元线性回归模型。采用 LS-SVM 对 S-PLSR 模型的残差进行拟合,以处理非线性自吸收和矩阵效应。基于混合模型建立了磁铁矿样品中主要成分二氧化硅、氧化铝、氧化钙和氧化镁的校正模型。LS-SVM 混合能较好地预测残差,与 SPLS 模型得到的结果相比较, R^2 从 0.9710 提高到 0.9933, 预测均方根误差(RMSE)也随之从 1.1793% 降低到 0.6242%。研究表明,混合模型也是对铁矿石 LIBS 光谱分析的一种具有竞争力的数据处理方法。

3.3 钾和磷的含量

磷含量是评价铁矿石质量的重要指标。Death 等^[43]利用 250 nm LIBS 光谱和主成分回归(简称 PCR)对铁矿石中的磷含量进行了分析,但是由于磷的含量过低,建立的校准曲线不理想。此后使用 216 nm LIBS 数据^[50]对南非西部铁矿石样品中磷含量进行主成分回归,磷含量小于 0.7%, 216 nm 区域包含磷的特征发射线,校准曲线的 R^2 为 0.9553, 相对平均预测误差 0.04%。此外,还对钾元素进行了定量分析,模型 R^2 为 0.99, 模型和预测的平均相对误差分别为 4.2% 和 2.6%。

3.4 酸碱度

酸碱度一般是指脉石成分中的碱性氧化物与酸性氧化物质量分数的比值 ($w_{(CaO+MgO)}/w_{(SiO_2+Al_2O_3)}$)。根据碱性与酸性氧化物的比值,可分为碱性矿石、自熔性矿石、半自熔性矿石和酸性矿石。其中,碱性矿石是指造渣组分的酸碱度大于 1.2 的矿石,酸性矿石是指造渣组分的酸碱度小于 0.5 的矿石。目前针对铁矿石酸碱度的分析方法经过多年的理论研究和实际应用已基本成熟,并取得较好的检测效果,但针对工业生产中实时在线检测的需求,还存在一些问题。Hao 等^[51]结合 LIBS 与偏最小二乘法回归(PLSR)来测量铁矿石样品的酸度。传统的内标标定方法有时难以克服基体效应的影响,而多变量回归可以补偿这些影响,从而实现准确的酸度定量分析。Yang 等^[52]开发了一种结合 LIBS 技术与随机森林回归(RFR)用于烧结矿的碱度定量分析方法,将烧结矿样品的 LIBS 光谱数据作为输入变量来构建校正模型,并通过均方根误差比较了 RFR 和 PLS 两种模型的性能来验证烧结矿

样品校正模型的预测能力,结果表明,基于 RFR 的校准模型比 PLSR 具有更好的样本碱度预测能力。Wang 等^[53]提出了无标定激光诱导击穿光谱(CF-LIBS)结合二进制搜索算法(BSA)来测定铁矿石的酸度。在未知样品的酸度计算中,预测接近真实值,酸度质量分数的均方根误差和平均相对误差分别为 0.0145% 和 4.01%。然而这些校准模型的稳定性和预测精度在很大程度上会受到随机选择的参数影响,容易陷入局部最优的困局。此外,上述方法只能区分输入和输出之间的关系,不能发现变量之间的相互关系。在建模过程中,每个变量都具有相同的重要性,这些模型不能区分真实变量和噪声变量。Wang 等^[54]探索了 LIBS 技术和变量重要度测量-随机森林(VIM-RF)的结合用于铁矿石的酸度定量分析,在建模过程中采用了 VIM 算法对输入变量进行了优化。结果表明,VIM-RF 模型具有较好的预测能力,预测集的酸度 RMSE 为 0.0554%, R^2 为 0.9103。LIBS 结合化学计量学算法是一种快速、在线分析铁矿石酸碱度的新技术,为冶金行业铁矿石质量控制提供了一种新思路。

3.5 烧失量

烧失量(LOI)是铁矿石的重要指标,指经过 $(105 \pm 2)^\circ\text{C}$ 范围内烘干的铁矿石样品,在 $(1000 \pm 25)^\circ\text{C}$ 下灼烧 1h 并恒重后失去的质量占原始样品质量的百分比。LOI 与铁矿石中高温下灼烧损失元素(如碳、氢、氧、氮、硫等)及价态发生改变的元素(如铁)有着密切关系。Yaroshchuk 等^[55]采用激光诱导击穿光谱和 PLSR 分析方法,实现了对 5 个不同矿床铁矿石样品 LOI 的定量测量,训练集 R^2 为 0.94,验证集 R^2 为 0.87,预测均方根误差为 1.1%。

4 研究展望

综述表明,当前激光诱导击穿光谱检测铁矿石的应用仍然处于探索性阶段,如何推动 LIBS 在铁矿石检测领域的应用落地,仍然是一项重大挑战。随着激光器、光谱仪等关键部件的小型化发展,小型化、便携式 LIBS 仪器将成为仪器研发的主流方向与趋势。大数据时代的到来也为 LIBS 的发展提供了平台,利用化学计量学或机器学习算法对铁矿石的 LIBS 光谱进行处理、分辨和校正,建立多变量分析方法,将是实现对测量光谱的快速综合处理的发展方向。LIBS 联用其他检测技术,实现光谱数据与其他数据的融合,可以补充 LIBS 在定量方面的不足,提高检测的准确度和精确度。

参考文献:

- [1] Hussain T, Gondal M A. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) as a rapid tool for material analysis[J]. *Journal of Physics: Conference Series*, 2013, 439: 01250.
- [2] Radziemski L J. From LASER to LIBS, the path of technology development[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2002, 57(7): 1109-1113.
- [3] Hahn D W, Omenetto N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part I: review of basic diagnostics and plasma-particle interactions; still-challenging issues within the analytical plasma community[J]. *Applied Spectroscopy*, 2010, 64(12): 335-366.
- [4] Hahn D W, Omenetto N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS), part II: review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields[J]. *Applied Spectroscopy*, 2012, 66(4): 347-419.
- [5] Fortes F J, Moros J, Lucena P, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytical Chemistry*, 2013, 85(2): 640-669.
- [6] Anglos D. Laser-induced breakdown spectroscopy in art and archaeology[J]. *Applied Spectroscopy*, 2001, 55(6): 186-205.
- [7] Remus J J, Gottfried J L, Harmon R S, et al. Archaeological applications of laser-induced breakdown spectroscopy: an example from the Coso Volcanic Field, California, using advanced statistical signal processing analysis[J]. *Applied Optics*, 2010, 49(13): C120-C131.
- [8] Baudalet M, Guyon L, Yu J, et al. Spectral signature of n-ative CN bonds for bacterium detection and identification using femtosecond laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Applied Physics Letters*, 2006, 88(6): 063901.
- [9] De Lucia F C, Harmon R S, Mcnesby K L, et al. Laser-induced breakdown spectroscopy analysis of energetic materials[J]. *Applied Optics*, 2003, 42(30): 6148-6152.
- [10] Lopez-Moreno C, Palanco S, Javier Laserna J, et al. Test of a stand-off laser-induced breakdown spectroscopy sensor for the detection of explosive residues on solid surfaces[J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2006, 21(1): 55-60.
- [11] 瞿丞, 贺稚非, 李洪军. 激光诱导击穿光谱技术在食品分析中的应用研究进展[J]. *食品与发酵工业*, 2019, 45(2): 260-268.
ZHAI Cheng, HE Zhi-fei, LI Hong-jun. Progress in laser-induced breakdown spectroscopy and its applications in food analysis[J]. *Food and Fermentation Industries*, 2019, 45(2): 260-268.
- [12] Leroy S, Pirard E. Mineral recognition of single particles in ore slurry samples by means of multispectral image processing[J]. *Minerals Engineering*, 2019, 132: 228-237.
- [13] Maurics S, Wiens R C, Saccoccio M, et al. The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) rover: science objectives and mast unit description[J]. *Space Science Reviews*, 2012, 170(1-4): 95-166.
- [14] Rivera-Hernandez F, Sumner D Y, Mangold N, et al. Using ChemCam LIBS data to constrain grain size in rocks on Mars: proof of concept and application to rocks at Yellowknife Bay and Pahrump Hills, Gale crater[J]. *Icarus*, 2019, 321: 82-98.
- [15] Wiens, Roger Maurice, Sylvestre Barraclough, et al. The ChemCam instrument suite on the Mars Science Laboratory (MSL) Rover: body unit and combined system tests[J]. *Space Science Reviews*, 2012, 170: 167-227.
- [16] Senesi, Giorgio S. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) applied to terrestrial and extraterrestrial analogue geomaterials with emphasis to minerals and rocks[J]. *Earth-Science Reviews*, 2014, 139: 231-267.
- [17] 赵树宝. 三氯化钛还原-高锰酸钾无汞滴定法测定铁矿石中全铁量[J]. *冶金分析*, 2010, 30(1): 77-80.
ZHAO Shu-bao. Mercury-free titration of total iron in iron ore with potassium permanganate after titanium trichloride reduction[J]. *Metallurgical Analysis*, 2010, 30(1): 77-80.
- [18] 李婷, 任丽萍, 闵红, 等. 燃烧炉-离子色谱联用法测定铁矿石中氯[J]. *冶金分析*, 2018, 38(7): 51-56.
LI Ting, REN Li-ping, MIN Hong, et al. Determination of chlorine in iron ore by combustion furnace-ion chromatography[J]. *Metallurgical Analysis*, 2018, 38(7): 51-56.
- [19] 程晓娟. 石墨炉原子吸收光谱法测定铁矿石中痕量铅[J]. *冶金分析*, 2016, 36(12): 50-54.
CHENG Xiao-juan. Determination of trace lead in iron ore by graphite furnace atomic absorption spectrometry [J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(12): 50-54.
- [20] 邓赛文, 王毅民, 孙晓飞, 等. X 射线荧光光谱技术在铁矿石分析中的应用文献评介[J]. *冶金分析*, 2019, 39(11): 30-49.
DENG Sai-wen, WANG Yi-min, SUN Xiao-fei, et al. Literature review on application of X-ray fluorescence spectrometry in analysis of iron ores[J]. *Metallurgical Analysis*, 2019, 39(11): 30-49.
- [21] D A Cremers L J R, J Wiley. *Handbook of laser-induced breakdown spectroscopy*[M]. Hoboken: John Wiley & Sons, 2006.
- [22] Yu J, Ma Q, Motto-Ros V, et al. Generation and expansion of laser-induced plasma as a spectroscopic emission

- source[J].Frontiers of Physics,2012,7(6):649-669.
- [23] Gary D Christian, Fredric J Feldman. A comparison study of detection limits using flame-emission spectroscopy with the nitrous oxide-acetylene flame and atomic-absorption spectroscopy[J]. Applied Spectroscopy, 1971, 25(6): 660-663.
- [24] Seubert A. On-line coupling of ion chromatography with ICP-AES and ICP-MS[J]. TrAC Trends in Analytical Chemistry, 2001, 20(6): 274-287.
- [25] Bings N H, Bogaerts A, Broekaert J A C. Atomic spectroscopy: a review[J]. Analytical Chemistry, 2010, 82(12): 4653-4681.
- [26] Workman J, Lavine B, Chrisman R, et al. Process analytical chemistry [J]. Analytical Chemistry, 2011, 83(12): 4557-4578.
- [27] Ridolfi S. Portable X-ray fluorescence spectrometry for the analyses of cultural heritage[J]. IOP Conference Series: Materials Science and Engineering, 2012, 37: 012001.
- [28] Janssens K, Vittiglio G, Deraedt I, et al. Use of microscopic XRF for non-destructive analysis in art and archaeometry[J]. X-ray Spectrometry, 2000, 29: 73-91.
- [29] Winefordner J D, Gornushkin I B, Correll T, et al. Comparing several atomic spectrometric methods to the super stars: special emphasis on laser induced breakdown spectrometry, LIBS, a future super star[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2004, 19(9): 1061-1083.
- [30] 杨崇瑞. 激光诱导击穿光谱数据处理方法研究[D]. 北京: 北京交通大学, 2014.
- [31] Mottese A F, Fede M R, Caridi F, et al. Chemometrics and innovative multidimensional data analysis (MDA) based on multi-element screening to protect the Italian porcino (*Boletus sect. Boletus*) from fraud[J]. Food Control, 2020, 110: 107004.
- [32] Hastie T, Tibshirani R, Friedman J H, et al. The elements of statistical learning: data mining, inference, and prediction[J]. The Mathematical Intelligencer, 2005, 27(2): 83-85.
- [33] 臧卓, 林辉, 杨敏华. ICA 与 PCA 在高光谱数据降维分类中的对比研究[J]. 中南林业科技大学学报, 2011, 31(11): 18-22.
- ZANG Zhuo, LIN Hui, YANG Min-hua. Comparative study on descending dimension classification of hyperspectral data between ICA algorithm and PCA algorithm[J]. Journal of Central South University of Forestry & Technology, 2011, 31(11): 18-22.
- [34] Geladi P, Kowalski B R. Partial least-squares regression: a tutorial[J]. Analytica Chimica Acta, 1986, 185: 11-17.
- [35] Almeida L M, Ludermitr T B. A multi-objective memetic and hybrid methodology for optimizing the parameters and performance of artificial neural networks[J]. Neurocomputing, 2010, 73(7-9): 1438-1450.
- [36] Burges C J C. A tutorial on support vector machines for pattern recognition [J]. Data Mining and Knowledge Discovery, 1998, 2(2): 121-167.
- [37] Ho T K. The random subspace method for constructing decision forests[J]. IEEE Transactions on Pattern Analysis and Machine Intelligence, 1998, 20(8): 832-844.
- [38] Sheng L, Zhang T, Niu G, et al. Classification of iron ores by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with random forest (RF)[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2015, 30(2): 453-458.
- [39] Yan C, Wang Z, Ruan F, et al. Classification of iron ore based on acidity and alkalinity by laser induced breakdown spectroscopy coupled with N-nearest neighbours (N3)[J]. Analytical Methods, 2016, 8(32): 6216-6221.
- [40] Tang H, Zhang T, Yang X, et al. Classification of different types of slag samples by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with random forest based on variable importance (VIRF) [J]. Analytical Methods, 2015, 7(21): 9171-9176.
- [41] Yang Y, Li C, Liu S, et al. Classification and identification of brands of iron ores using laser-induced breakdown spectroscopy combined with principal component analysis and artificial neural networks [J]. Analytical Methods, 2020, 12: 1316-1323.
- [42] Sheng L, Zhang T, Wang G K, et al. Quantitative analysis of Fe content in iron ore via external calibration in conjunction with internal standardization method coupled with LIBS[J]. Chemical Research in Chinese Universities, 2014, 31(1): 107-111.
- [43] Death D L, Cunningham A P, Pollard L J. Multi-element analysis of iron ore pellets by laser-induced breakdown spectroscopy and principal components regression[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2008, 63(7): 763-769.
- [44] Yaroshchuk P, Darth D L, Spencer S J. Comparison of principal components regression, partial least squares regression, multi-block partial least squares regression, and serial partial least squares regression algorithms for the analysis of Fe in iron ore using LIBS[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2012, 27(1): 92-98.
- [45] Ding Y, Yan F, Yang G, et al. Quantitative analysis of sinters using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) coupled with kernel-based extreme learning

- machine (K-ELM) [J]. *Analytical Methods*, 2018, 10(9):1074-1079.
- [46] Kenneth J Grant, George L P, James A O'neili. Quantitative elemental analysis of iron ore by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Society for Applied Spectroscopy*, 1991, 45:701-705.
- [47] Sun Q, Tran M, Smith B W, et al. Determination of Mn and Si in iron ore by laser-induced plasma spectroscopy [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2000(1):187-195.
- [48] Barrette L, Turmel S. On-line iron-ore slurry monitoring for real-time process control of pellet making processes using laser-induced breakdown spectroscopy: graphitic *vs.* total carbon detection [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2001, 56(6):715-723.
- [49] Guo Y M, Guo L B, Hao Z Q, et al. Accuracy improvement of iron ore analysis using laser-induced breakdown spectroscopy with a hybrid sparse partial least squares and least-squares support vector machine model [J]. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(8):1330-1335.
- [50] Death D L, Cunningham A P, Pollard L J. Multi-element and mineralogical analysis of mineral ores using laser induced breakdown spectroscopy and chemometric analysis [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2009, 64(10):1048-1058.
- [51] Hao Z Q, Li C M, Shen M, et al. Acidity measurement of iron ore powders using laser-induced breakdown spectroscopy with partial least squares regression [J]. *Optics Express*, 2015, 23(6):7795-7801.
- [52] Yang G, Han X, Wang C, et al. The basicity analysis of sintered ore using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with random forest regression (RFR) [J]. *Analytical Methods*, 2017, 9(36):5365-5370.
- [53] Wang Z, Yan C, Dong J, et al. Acidity analysis of iron ore based on calibration-free laser-induced breakdown spectroscopy (CF-LIBS) combined with a binary search algorithm (BSA) [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(80):76813-76823.
- [54] Wang P, Li N, Yan C, et al. Rapid quantitative analysis of the acidity of iron ore by the laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) technique coupled with variable importance measures-random forests (VIM-RF) [J]. *Analytical Methods*, 2019, 11(27):3419-3428.
- [55] Pavel Yaroshchyyk, David L Death, Steven J Spencer. Quantitative measurements of loss on ignition in iron ore using laser-induced breakdown spectroscopy and partial least squares regression analysis [J]. *Applied Spectroscopy*, 2010, 64:1335-1341.

Progress in the detection of iron ore by laser-induced breakdown spectroscopy

YANG Ya-wen^{1,2}, YAN Cheng-lin¹, XU Ding¹, MIN Hong¹

YANG Min-li², LIU Shu^{*1}

(1. Technical Center for Industrial Product and Raw Material Inspection and Testing, Shanghai Customs, Shanghai 200135, China; 2. College of Chemistry and Materials Science, Shanghai Normal University, Shanghai 200214, China)

Abstract: Laser-induced breakdown spectroscopy is a kind of atomic emission spectroscopy, which exhibits a couple of attractive features, such as real time analysis, in situ, micro breakdown, remote detection and simultaneous multi-elements analysis. Thus it has attracted more and more attention in the field of iron ore detection. Due to laser energy fluctuations, matrix effects, and the mapping of the sample surface, it still has many issues in both qualitative and quantitative analysis of iron ore for LIBS. As a data processing method, chemometrics could filter noise, extract effective spectral information, and connect spectra and analysis results. As a result, it is a bridge to connect LIBS analysis and testing. In the past 10 years, the application of LIBS in iron ore detection has gradually gained attention. LIBS could be used to identify the acidity and alkalinity of iron ore, and could also be used to analyze the origin of iron ore. For the quantitative analysis of total iron, calcium, magnesium, silicon, aluminum, potassium, phosphorus and loss on ignition in iron ore, LIBS combined with multivariate regression has carried out a lot of exploratory work, but it is still immature in industrial application. Therefore, how to promote the application of LIBS in the field of iron ore detection is still a major challenge.

Key words: laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS); chemometrics; iron ore; classification; quantitative analysis