

塑料激光诱导击穿光谱技术快速分类应用研究

孙倩倩, 杜敏, 郭连波, 郝中骥, 易荣兴, 李嘉铭,
刘建国, 沈萌, 李祥友*, 曾晓雁, 陆永枫

华中科技大学武汉光电国家实验室(筹)激光与太赫兹功能实验室, 湖北 武汉 430074

摘要 在大气环境中, 采用激光诱导击穿光谱技术与支持向量机算法相结合, 对来自不同厂家不同颜色的20种工业塑料进行分类研究。首先对分类结果有影响的实验参数进行优化, 在最佳的实验参数条件下进行光谱采集, 采用6条非金属元素特征谱线, 有效缩短了训练支持向量机分类模型所需时间, 从而提高了塑料的分类效率。实验结果表明, 利用碳、氢、氧、氮等主量非金属元素对这些工业塑料样品进行分类, 测试集1000个光谱数据中有996个识别正确, 算术平均识别精度达到99.6%。在选取较少的主量非金属特征谱线的情况下, 结合采用支持向量机算法, 可以实现激光诱导击穿光谱技术对更多类型的塑料制品快速、高精度分类, 为激光诱导击穿光谱技术在实现塑料分类方面提供了数据参考。

关键词 激光诱导击穿光谱技术; 非金属元素特征谱线; 支持向量机; 塑料分类

中图分类号: O657.3 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2017)07-2205-05

引言

近年来, 随着我国经济和社会的快速发展, 塑料制品的用量日益增加。在方便人们生活的同时, 也带来了诸多问题。由于塑料制品的生产需要消耗石油资源, 及其在自然界中难降解的特性, 若处理不当, 会造成自然资源和能源的极大浪费, 并导致严重的环境问题。因此, 对废旧塑料的回收再利用技术已成为目前的研究重点^[1-5]。而废旧塑料回收的关键是对其进行分类。通常情况下, 不仅需要对不同类型的塑料进行快速分类, 而且也需要对不同厂家生产的同类型塑料进行归类。然而, 不同厂家生产的相同塑料往往因添加的增色剂不同呈现不同颜色, 实际分类回收中需要把同类型的不同颜色塑料样品归为一类。目前现有的塑料分类技术有近红外光谱(near infrared spectroscopy, NIR)技术, X射线荧光光谱(X-ray fluorescence spectroscopy, XRF)技术, 以及拉曼光谱技术(Raman spectroscopy)等。这些技术在塑料分类上各有其优势, 然而, 也均存在其不足之处。例如, NIR是利用物质在780~2526 nm的吸收光谱来分类的, 对于表面为暗色或黑色的样品, 其探测结果将会受到影响^[6-7]; XRF技术不能检测碳氢氧氮等轻元素, 而这四种元素正是塑料中的主要成分^[8-9]; 拉曼光谱技术根据样品的分子结构确定样

品种类, 通过探测样品表面散射光确定其分子结构, 但是检测灵敏度低, 仅能实现部分塑料分类^[10]。需要特别指出的是, 对于不同颜色的样品, 由于不同的颜色意味着对激光的吸收率不一样。因此, 同种塑料若有不同颜色的样品, 得到的吸收光谱将有很大差异, 就很难达到将同类型不同颜色的样品归为一类的目的。因此, 亟需一种新的检测方法, 拟解决目前不同颜色相同类型的塑料分类难题。

激光诱导击穿光谱技术(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)是一种新型的成分分析技术。由于其具有多元素同时分析、远程测量、快速、不须繁琐的样品预处理、微损和高灵敏度等诸多特点, 在物质检测方面具有广泛的应用前景^[11-16]。利用LIBS技术与化学计量学方法相结合, 并应用于塑料的分类识别已经成为近年来国内外的研究热点。例如, Myriam Boueri^[17]等利用人工神经网络(artificial neural network, ANN)与LIBS结合, 采用塑料样品中的五条金属元素特征谱线和九条非金属元素对应的特征谱线作为ANN模型的输入, 对常用的8种塑料样品进行识别, 其分类精度的范围为81%~100%。Mohomed Banae^[18]等利用判别函数分析法(discriminant function analysis, DFA)对六种塑料样品进行识别, 采用11条特征谱线强度值与C I 247.86 nm谱线强度比值作为DFA的输入变量, 其正确分类精度为99%。国内王茜蓓等采用21条特征谱线, 包括非金属元素和

收稿日期: 2016-03-14, 修订日期: 2016-08-12

基金项目: 中央高校基本科研业务费专项资金项目(2014QNRCO24, 2015MS002)资助

作者简介: 孙倩倩, 1991年生, 华中科技大学武汉光电国家实验室硕士研究生 e-mail: jessiesun211@163.com

* 通讯联系人 e-mail: xyli@mail.hust.edu.cn

塑料样品中可能含有的杂质金属元素的谱线,将 PCA 和反向传播(BP)人工神经网络相结合,对常用的七种塑料样品进行分类识别,平均识别精度为 97.5%。上述研究均在塑料分类中取得了不错的进展,但由于上述研究在分析中不仅采用了碳、氢、氧、氮等非金属元素的特征谱线,而且也采用了金属元素的特征谱线。而实际塑料制品中,金属元素往往是作为改变塑料的物理化学性质所添加的,或者是塑料中含有的杂质元素。不同颜色的同类塑料分类时,由于这些塑料中的金属元素的含量因厂家不同而差别较大,有的工业塑料甚至没有加入金属元素。因此,采用金属元素光谱谱线进行塑料的分类识别往往面临分类精度较低,甚至对部分无金属添加剂的塑料无法分类等技术难题。

为解决上述问题,本文采用支持向量机(support vector machine, SVM)算法与 LIBS 技术相结合,在之前的研究基础上^[19],对来自不同厂家和不同颜色的 20 种工业塑料,仅仅采用塑料中的六条非金属主量元素特征谱线对其进行快速分类识别,有效避免了样品种类较多时,由于某样品中金属元素谱线的缺失所带来的噪声值的影响,同时降低了训练 SVM 模型所用的时间,提高塑料分类的效率和精度。

1 实验部分

1.1 方法

本实验采用调 Q 开关 Nd:YAG 脉冲激光器(北京镭宝(Beamtech)光电技术有限公司, Nimma-400, 输出波长 1 064 nm, 脉宽 5 ns, 最大重复频率 10 Hz), 经倍频后输出 532 nm 激光。实验装置如图 1 所示。数字延时脉冲触发器 DG535 发出脉冲信号, 触发 Nd:YAG 激光器输出脉冲激光光束, 激光束经反射镜反射后, 垂直透过焦距为 150 mm 的聚焦透镜聚焦到塑料样品表面, 激发产生等离子体。等离子体发射光由采集头收集并耦合至光纤(长 2 m, 直径 50 μm)中, 经光纤传输至光谱仪(Andor Technology, Mechelle 5000, 波长范围 200~950 nm, 分辨率 $\lambda/\Delta\lambda=5\ 000$), 该光谱仪配备增强型电荷耦合器件(ICCD)(Andor Technology, iStar DH-334T 1 024 \times 1 024 像素)。通过 DG535 实现激光器与 ICCD 的同步。塑料样品放置在三维位移平台上, 由计算机控制其运动模式和运行速度。为防止激光脉冲重复作用于样品同一个烧蚀坑, 本实验中将运动模式设为“弓形运动”, 如图 2 所示。同时, 采用位移传感器监控样品表面高度的变化, 使得塑料

表面与聚焦透镜之间的距离保持一致, 以降低由于样品表面的不平整性带来的干扰。

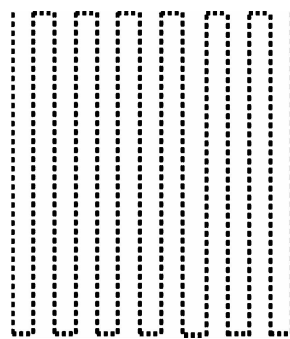


图 2 “弓形运动”模式

Fig. 2 Sketch of the path

1.2 样品

本实验所使用的塑料样品均是在市场购买的常用工业塑料, 共有 20 种, 可分为 11 类。样品物理性能详见表 1。

表 1 20 种塑料样品的物理性质

Table 1 Physical property of 20 plastic samples

样品	颜色
工程塑料板	ABS1 黄色不透明
	ABS2 黑色不透明
尼龙板	PA1 淡黄色不透明
	PA2 乳白色不透明
	PA3 黑色不透明
聚氯乙烯	PVC1 米白色不透明
	PVC2 黑色不透明
	PVC3 无色透明
聚碳酸酯	PC 淡黄色透明
	PE 白色不透明
有机玻璃	PMMA1 黑色半透明
	PMMA2 无色透明
	PMMA3 灰色半透明
	PMMA4 红色透明
	PMMA5 蓝色透明
聚甲醛	POM 白色不透明
聚丙烯	PP 乳白色
聚苯乙烯	PS 无色透明
聚四氟乙烯	PTFE 白色不透明
聚氨酯	PU 黄褐色透明

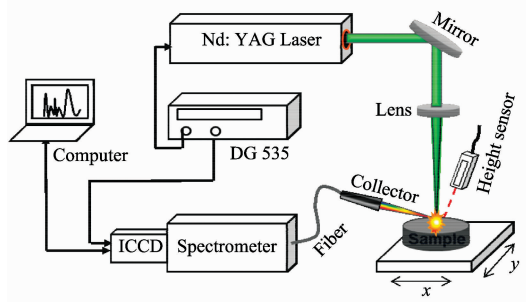


图 1 塑料分类实验装置图

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

2 结果与讨论

2.1 特征光谱选择及实验参数优化

选取特征谱线的原则是:(1)谱线重叠少, 自吸收现象弱;(2)谱线的信背比较高, 即谱线强度大。本实验选取了高分子化合物基体元素(碳、氮、氧、氢)的原子谱线和分子谱线: C I 247.86 nm, H I 656.3 nm, N I 746.9 nm, O I 777.3 nm, C—N(0, 0) 388.3 nm 和 C—C(0, 0) 516.5 nm。图 3 所示是尼龙塑料的 3 个样品的等离子体发射光谱图, 由图

可以清晰的获得 C, H, O, N, C—N 和 C₂ 的六条特征光谱。为降低光谱谱线强度波动对分类结果的影响,各特征谱线强度均除以 C I 247.86 nm 谱线强度进行归一化处理。

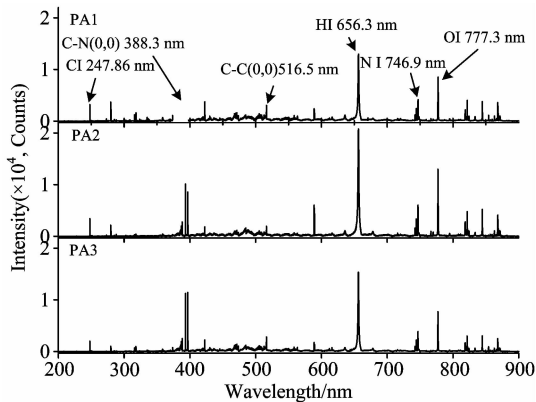


图 3 PA1, PA2 和 PA3 的 LIBS 光谱图

Fig. 3 LIBS spectra of PA1, PA2 and PA3

另外,实验中激光能量最佳取值为 40 mJ/脉冲。每种塑料采集 100 幅光谱,为降低激光能量波动对光谱强度的影响,每幅光谱累积 30 个脉冲。为避免空气击穿,激光聚焦透镜焦点位于塑料样品表面以下 1.5 mm 处。为获得最佳的塑料等离子体发射光光谱强度和谱线信背比(signal-to-background ratio, SBR),对实验参数如延时和门宽等进行了优化。选择了典型的塑料样品尼龙(黄色)样品进行实验参数优化,其基体元素碳、氮、氧和氢元素对应的原子谱线作分析线。如图 4 所示,首先通过观察分析线的谱线寿命(N I 746.9 nm 为 6 μ s, O I 777.3 nm 为 6 μ s, H I 656.3 nm 是 8 μ s 左右),然后确定门宽的取值范围为 1~4 μ s,间隔 1 μ s;延时的取值范围为 2~6 μ s,间隔为 0.2 μ s。通过对比计算不同延时和不同门宽下谱线的 SBR 确定最佳延时和最佳门宽,确定最佳延时为 2.8 μ s,最佳门宽为 1 μ s。

2.2 SVM 对多种塑料的分类结果分析

SVM 具体算法详见参考文献[20],本文采用交叉验证法获得 SVM 算法中惩罚因子 C 和核函数参数 g 的最优值分别为 12.125 7 和 0.757 86。每个塑料样品采集 100 组光谱数据,随机选择其中 50 组作为训练集,另 50 组作为测试集。同类塑料设置相同的标签值,如 ABS1 和 ABS2 属于 ABS 类,二者设置为相同的标签;PA1, PA2 和 PA3 属于尼龙系列,设置相同的标签;PVC1, PVC2 和 PVC3 属于聚氯乙烯系列,设置相同的标签;PMMA1, PMMA2, PMMA3, PMMA4 和 PMMA5 属于有机玻璃系列,设置相同的标签值。因此训练集和测试集分别有 1 000 组光谱数据。首先用训练集训练 SVM 模型,将测试集的 1 000 组光谱数据输入该 SVM 模型,预测其标签值,如图 5 所示。“O”代表每组光谱数据的实际标签,“*”代表预测的标签,当“O”与“*”重合时,表示预测准确;相反,表示未能正确识别。实验结果表明,仅 2 个 ABS2 被误识别为 PMMA,1 个 PMMA3 被误分为 PVC,1 个 PU 被误分为 POM。可以得出 ABS、PMMA

和 PU 的分类精度分别为 98%, 99.6% 和 98%。除此之外,其他八种塑料的分类精度均达到 100%。综上所述,1 000 个测试样本中只有四个样本未被正确分类,平均识别精度达 99.6%,达到理想的分类结果。

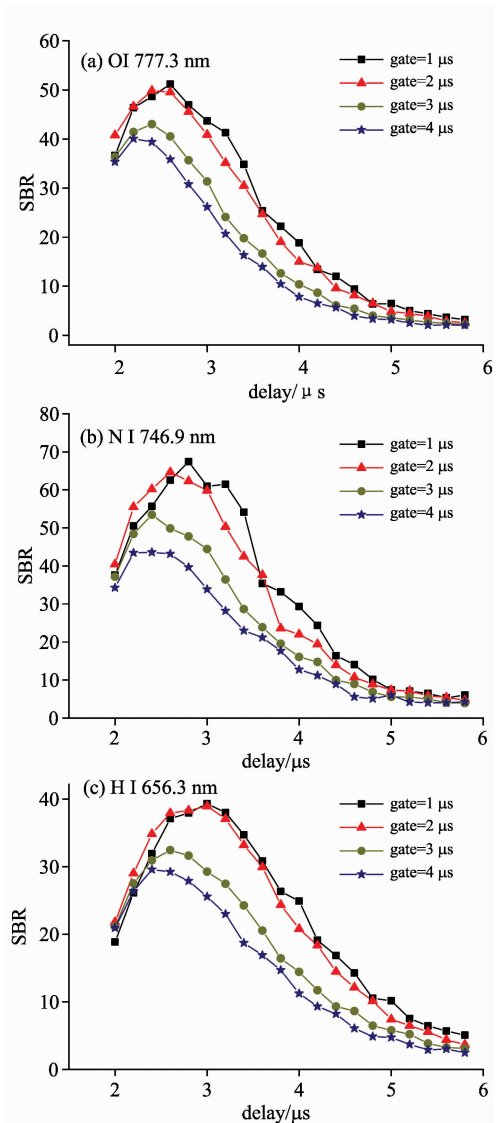


图 4 不同门宽、延时下的 SBR 变化趋势

Fig. 4 SBR with different delays at various gate widths

ABS 工程塑料和有机玻璃所含元素不同,ABS 工程塑料中含有氮元素,而有机玻璃中不含氮元素。本实验中两个 ABS2 误判为 PMMA,原因主要是受空气中氧元素和氮元素的影响。

进一步的研究表明,在保持分类识别精度相当的情况下,将常用的 12 条特征谱线与实验中所用的 6 条特征谱线进行对比。具体如表 2 所示,采用六条非金属元素特征谱线得到的平均识别精度与 12 条特征谱线的平均识别精度几乎相当,而前者的训练时间明显缩短,SVM 模型的训练时间从 3 分 12 秒缩短为 2 分 18 秒,因此提高了分类效率。

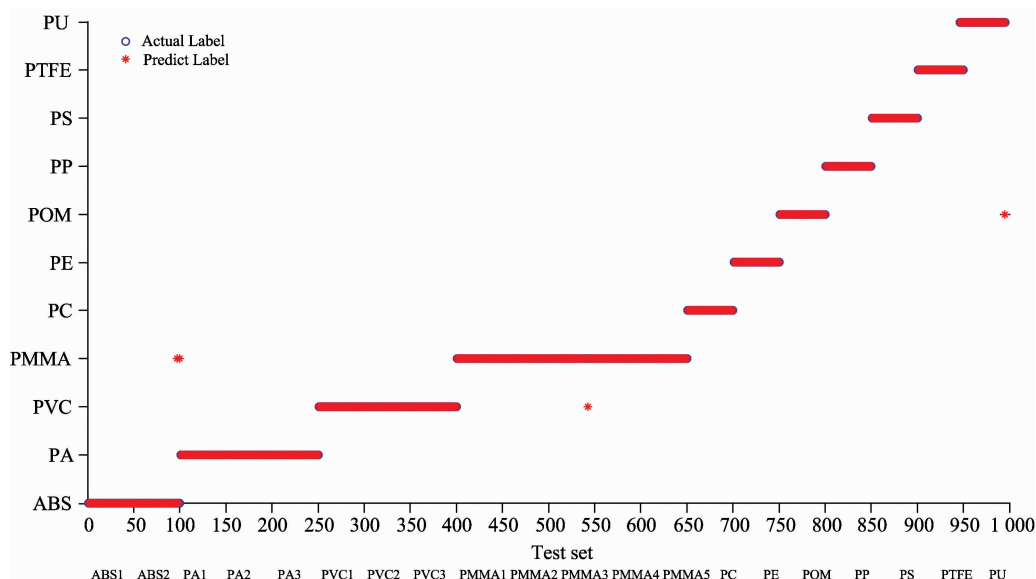


图 5 SVM 的预测结果

Fig. 5 Identification result with SVM

3 结 论

采用激光诱导击穿光谱技术与 SVM 算法相结合, 在空气环境下, 仅采用六条非金属元素的特征谱线, 即: C I 247.86 nm, H I 656.3 nm, N I 746.9 nm, O I 777.3 nm, C—N(0, 0) 388.3 nm 和 C—C(0, 0) 516.5 nm, 实现对不同颜色以及不同类型工业塑料样品的快速高精度分类。实验结果表明, 其平均算术识别精度可达 99.6%。与传统塑料激光诱导击穿光谱分类中采用的金属特征谱线和非金属特征谱线相比, 本文仅采用塑料中主要非金属元素的特征谱线进行分类识别, 不仅避免了金属元素谱线可能带来的干扰, 而且缩短了 SVM 模型训练时间, 提高了分类识别的效率。更有意义的是扩展了检测塑料的种类, 有望将 LIBS 技术应用于大规模塑料分类识别的在线检测, 为废旧塑料的循环再

利用及环境保护提供了一种行之有效的方法。

表 2 6 条特征谱线和 12 条特征谱线的分类结果对比

Table 2 Comparison of 6 and 12 characteristic spectral lines

光谱数据的属性个数	特征谱线属性/nm	训练 SVM 模型时间	平均识别精度/%
12	C—N(0, 0) 388.3, C ₂ (0, 0) 516.5, Na I 589.06, Cl I 837.59, H I 656.3, F I 685.7, Cl I 725.7, F I 739.9, N I 746.9, K I 766.5, O I 777.3	3'12"	99.5
6	C—N(0, 0) 388.3, C ₂ (0, 0) 516.5, H I 656.3, N I 746.9, O I 777.3	2'18"	99.6

References

- [1] Anzano J, Casanova M E, Bermúdez M S, et al. *Polymer Testing*, 2006, 25: 623.
- [2] Coltro L, Duarte L C. *Polimeros*, 2013, 23(1): 128.
- [3] Siddiqui M N, Gondal M A, Redhwi H H. *Journal of Environmental Science and Health Part A*, 2008, 43: 1303.
- [4] Anzano! J M, Gornushkin I B, Smith B W, et al. *Polymer Engineering and Science*, 2000, 40(11): 2423.
- [5] Rios P, Stuart J A, Grant E. *Environmental Science and Technology*, 2003, 37: 5463.
- [6] Van Den Broek W H A M, Wienke D, Melssen W J, et al. *Analytica Chimica Acta*, 1998, 361: 161.
- [7] Dinger P. *BioCycle: Journal of Composting & Organics Recycling*, 1992, 33: 88.
- [8] Chanda M, Roy S K. *Plastics Technology Handbook 4th Edn*, New York: Marcel Dekker, 1997.
- [9] YANG Ming-tai, ZHANG Lian-ping(杨明太, 张连平). *Nuclear Electronics & Detection Technology*, 2008, 28(5): 1008.
- [10] Allen V, Kalivas J H, Rodriguez R G. *Applied Spectroscopy*, 1999, 53(6): 672.
- [11] Zheng Peichao, Shi Minjie, Wang Jinmei, et al. *Plasma Science and Technology*, 2015, 17 (8): 664.
- [12] Noll R. *Laser-Induced Breakdown Spectroscopy: Fundamentals and Applications*. Berlin Heidelberg: Springer-Verlag, 2012.
- [13] Wang Zhe, Yuan Tiangbi, Hou Zongyuan, et al. *Frontiers of Physics*, 2014, 9(4): 419.
- [14] Li Changmao, Guo Lianbo, Hao Zhongqi, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2014, 29(4): 638.

- [15] Barthélemy O, Margot J, Laville S, et al. *Applied Spectroscopy*, 2005, 59(4): 529.
- [16] WANG Xu-zhao, HAO Zhong-qi, GUO Lian-bo, et al(王旭朝, 郝中骐, 郭连波, 等). *Spectroscopy and Spectral Analysis(光谱学与光谱分析)*, 2015, 35(5): 1159.
- [17] Boueri M, Motto-Ros V, Lei Weiqi, et al. *Applied Spectroscopy*, 2011, 65(3): 307.
- [18] Banaee M, Tavassoli S H. *Polymer Testing*, 2012, 31(6): 759.
- [19] Yu Yang, Guo Lianbo, Hao Zhongqi, et al. *Optics Express*, 2014, 22(4): 3895.

Fast Identification of Plastics with Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

SUN Qian-qian, DU Min, GUO Lian-bo, HAO Zhong-qi, YI Rong-xing, LI Jia-ming, LIU Jian-guo, SHEN Meng, LI Xiang-you*, ZENG Xiao-yan, LU Yong-feng

Wuhan National Laboratory for Optoelectronics, Laser and Terahertz Technology Division, Huazhong University of Science and Technology, Wuhan 430074, China

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) combined with support vector machine (SVM) was adopted to identify 20 kinds of different colored industrial plastics from different manufacturers in open air. The experimental parameters of spectral acquisition were optimized firstly. 100 spectra recorded under optimum conditions were randomly and equally divided into training set and test set. 6 non-metallic characteristic spectral lines were used to avoid the interference with metallic lines. And the training time of SVM model was reduced. The results show that 996 of 1 000 test spectra were identified correctly and the average classification accuracy is reached to 99.6%. The classification efficiency is improved with 6 non-metallic characteristic spectral lines. The research demonstrates that, when fewer of major non-metallic characteristic spectral lines are used, laser-induced breakdown spectroscopy technique with support vector machine can identify more kinds of plastics with high accuracy and efficiency.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy; Characteristic spectral lines of non-metallic elements; Support vector machine; Plastics identification

(Received Mar. 14, 2016; accepted Aug. 12, 2016)

* Corresponding author