

注：深圳市科技计划项目（No. JSGG20191129105842769）；国家自然科学基金（No. 62003047）；北京市组织部骨干人才项目（No. 9111923202）

摘要：使用便携式拉曼光谱仪检测矿物颜料具有检测速度快、操作简单、非破坏性等优势，但是会引入更多的环境光和噪声，为光谱分析带来困难。为了解决上述问题，提出一种深度卷积神经网络模型（Deep Convolutional Neural Network, Deep-CNN），该模型使用多个卷积层和多个池化层在深度方向提取拉曼光谱特征，然后使用全连接层进行分类，可以有效消除环境光和噪声的影响，自动、准确地识别三元混合矿物颜料的成分。实验结果表明：当训练集和验证集数量不少于 140 条光谱，或测试集信噪比不低于 30 dB 时，模型准确率为 100%；使用与训练集成分不同的混合物光谱进行测试，准确率也达到了 100%，这说明模型具备很强的鲁棒性。该研究为使用便携式拉曼光谱仪检测矿物颜料提供了一种可行的解决方案。

关键词：拉曼光谱；矿物颜料；卷积神经网络；便携式拉曼光谱仪

中图分类号：O433.4

文献标识码：A

文章编号：1006-883X(2022)03-0016-07

收稿日期：2022-02-10

# 基于卷积神经网络和便携式拉曼光谱仪的彩色矿物颜料成分分析

祁文博 牟涛涛 陈少华

北京信息科技大学仪器科学与光电工程学院，北京 100192

## 0 前言

矿物颜料是古代制作艺术品常用的颜料，分析矿物颜料成分有助于文物的鉴定和修复，因此开发一种矿物颜料检测方法是必要的。

当前主流的检测技术有红外光谱<sup>[1]</sup>、拉曼光谱<sup>[2]</sup>和 X-射线<sup>[3]</sup>等。这些技术被广泛应用于医学、农业和食品安全等领域。SI L 等人<sup>[4]</sup>使用近红外光谱技术结合化学计量方法研究药品掺假情况，对 Yaobitong 胶囊做定量和定性分析，验证了红外光谱技术在药品检测中的可行性。UNAL M 等人<sup>[5]</sup>提出利用拉曼光谱评估软骨水化状态的方法，取得了较好的效果。在这些技术中，拉曼光谱具有高灵敏度、抗干扰能力强等优点，适合应用于矿物颜料的检测。

1928 年，印度科学家 C. V. RAMAN 发现了拉曼效应的存在。拉曼光谱是基于拉曼效应的检测技术，

它是一种散射光谱，可以得到分子振动、转动方面的信息，从而分析物质成分。很多学者已经把拉曼光谱技术应用于颜料的检测分析中<sup>[6-7]</sup>。LEI Z 等人<sup>[8]</sup>使用扫描电镜-能谱仪、拉曼光谱和偏振光显微镜对大高玄殿的彩绘颜料进行研究，实验中使用了不易移动的仪器，因此不能进行现场检测。COSANO D 等人<sup>[9]</sup>使用显微拉曼光谱检测 Annunciation sculptural group 上的颜料，实验中进行了大量的光谱分析，这需要专业的光谱学知识。上述实验的局限性限制了拉曼光谱的应用。

深度学习算法可以自动提取拉曼光谱的特征并进行分类，不需要人工的光谱分析。卷积神经网络（Convolutional Neural Network, CNN）作为深度学习的一个分支，被广泛应用于医学<sup>[10]</sup>、自然语言处理<sup>[11]</sup>和图像识别<sup>[12]</sup>等领域，CNN 通常包含卷积层、池化

层和全连接层：卷积层用于提取特征，池化层用于减小特征图的大小，并消除冗余的信息，全连接层用于分类。拉曼光谱由于仪器定标、精度等问题可能发生少量偏移，卷积层的平移不变性特点可以很好地适应这种偏移。

本文提出一种 Deep-CNN 模型，结合便携式拉曼光谱仪，可以自动、准确地识别三元混合矿物颜料的成分，同时解决了实验室级别的拉曼仪器操作复杂、不易移动的问题。在使用便携式拉曼仪器时会引入较强的环境光<sup>[13]</sup>和噪声，给分类带来难度，Deep-CNN 模型消除了这些影响。实验结果表明，该模型具备以下 3 点优势：（1）具有良好的抗噪声能力；（2）使用小数据集训练也能取得准确的分类结果；（3）对成分不同于实验样本的混合物也能做出准确的分类。

## 1 CNN 算法原理

CNN 是一种包含卷积计算的深度学习算法，通常包含卷积层、池化层和全连接层。卷积层通过卷积核在原始数据上滑动，进行卷积计算，由于卷积核共享参数的特性，使 CNN 具备平移不变性。卷积层运算公式如下：

$$y_j^n = f\left(\sum_i x_i^{n-1} * k_{ij}^n + b_j^n\right) \quad (1)$$

其中， $x_i^{n-1}$ ——第  $n-1$  层第  $i$  个输入特征图；

\*——卷积运算；

$y_j^n$ ——第  $n$  层第  $j$  个输出特征图；

$k_{ij}^n$ ——第  $n-1$  层与第  $n$  层卷积运算所使用的卷积核；

$b_j^n$ ——第  $n$  层第  $j$  个特征图的偏置；

$f$ ——卷积层的激活函数。

卷积层后通常使用池化层进行下采样，池化层可以在保留数据重要特征的同时去除冗余信息，常见的池化层包括平均池化层和最大池化层，它们分别是对池化窗口内的数据取平均值和取最大值。多个卷积层和池化层组合使用构成特征提取器。提取的特征输入全连接层进行分类，为了避免过拟合，全连接层通常会应用“辍学技术”（Dropout），即随机冻结部分神经元。全连接层的计算公式为：

$$y=f(Wx+b) \quad (2)$$

$$W = \begin{pmatrix} w_{11} & \cdots & w_{1n} \\ \vdots & \ddots & \vdots \\ w_{m1} & \cdots & w_{mn} \end{pmatrix} \quad (3)$$

其中， $W$ ——参数矩阵；

$x$ ——输入向量；

$y$ ——输出向量；

$b$ ——偏置向量；

$n$ ——神经元数量；

$m$ ——输入向量长度。

## 2 数据集建立和光谱预处理

### 2.1 样本制备和数据集建立

实验选用古代绘画中常用的 3 种矿物颜料（朱砂、雌黄和淡黄）制备样本，将这 3 种矿物颜料混合，最终得到 7 类样本，具体成分如表 1 所示：

表 1 混合矿物颜料的成分

序号	样本成分（比例）		
	朱砂	雌黄	淡黄
1	1	0	0
2	1	1	0
3	1	0	1
4	1	1	1
5	0	1	0
6	0	0	1
7	0	1	1

由于实验中使用的矿物颜料是彩色的，使用普通的拉曼仪器在较高功率下可能会对样本产生损伤，因此，本次实验使用基于数字镜像装置（Digital Mirror Device, DMD）和 Lissajous 模式调制的便携式拉曼仪器采集拉曼光谱<sup>[14]</sup>，可以在保证不损伤样本的前提下获得更优质的光谱（使用更高的激光功率），光谱采集系统如图 1 所示。光谱仪的具体参数为：激光波长是  $785 \text{ nm} \pm 0.02 \text{ nm}$ ；分辨率是  $8 \sim 11 \text{ cm}^{-1}$ ；激光功率设置为  $500 \text{ mW}$ ；光谱范围是  $200 \sim 1,800 \text{ cm}^{-1}$ 。对每个样本采集 40 个光谱，共采集 280 个光谱作为训练集和验证集（训练集和验证集的比为 3:1），其中，每个光谱是一个长度为 801 的一维数据。为了保证模型

评估的准确性，按照上述样本制作方法再次制作 7 个新的样本，对每个样本采集 20 个光谱作为测试集，图 2 为 7 个样本的拉曼光谱。

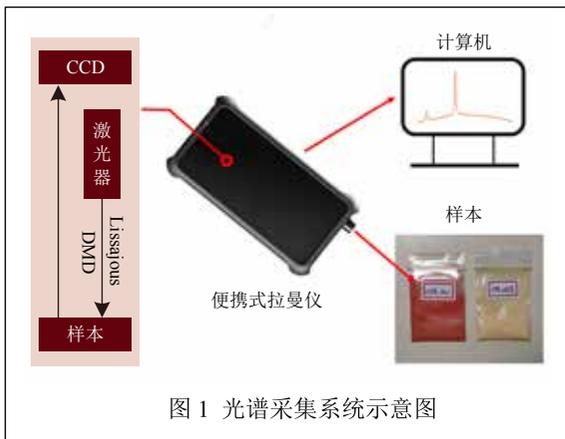


图 1 光谱采集系统示意图

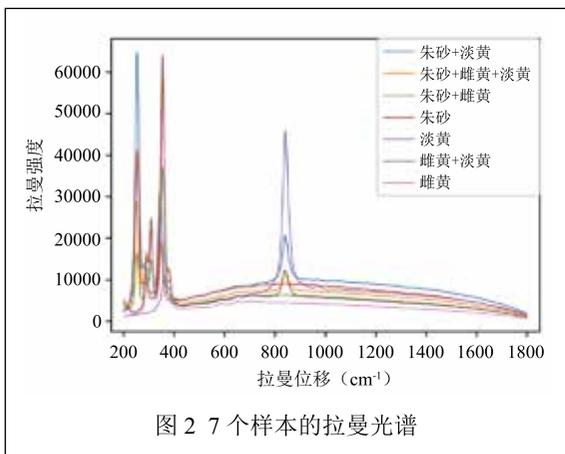


图 2 7 个样本的拉曼光谱

## 2.2 数据增强

CNN 是一种基于数据训练的模型，数据不足会导致模型过拟合，即在训练集上的表现良好，但在测试集上的表现很差，因此需要进行数据增强来扩充数据集。拉曼光谱由于仪器定标、误差和检测环境等影响会发生少量偏移，因此对光谱进行平移变换从而增强数据集是合理的。本实验通过随机去除光谱首尾共 3 个数据点的方法对光谱进行数据增强，将训练集和验证集扩充为原来的 4 倍 (1,120 条光谱)。

## 2.3 光谱预处理

为了减少拉曼光谱的噪声和基线漂移，实验使用 Savitzky-Golay、airPLS 和归一化算法对光谱进行预处

理，Savitzky-Golay 滤波算法可以对光谱进行平滑，减少噪声，其原理是通过线性最小二乘法将相邻数据点的连续子集与一个低次多项式进行拟合。airPLS 基线矫正算法可以有效减少光谱的基线漂移，其采用了基于误差的迭代加权策略，即每一个数据点的权重更新基于上一个循环拟合的基线和原始信号之间的差异。归一化可以使不同数量级的特征易于比较，本实验为了最大程度保留光谱信息，保留基线矫正后光谱的负值部分，图 3 为朱砂、雌黄、淡黄混合物光谱的预处理效果图。

## 3 Deep-CNN 模型

混合物检测属于多标签分类问题，实验中建立了 3 个 Deep-CNN 模型，分别用于判断样本是否包含朱砂、雌黄和淡黄。

本文提出的 Deep-CNN 模型，包含 7 个卷积层、7 个池化层、2 个全连接层和 1 个输出层。其中，池化

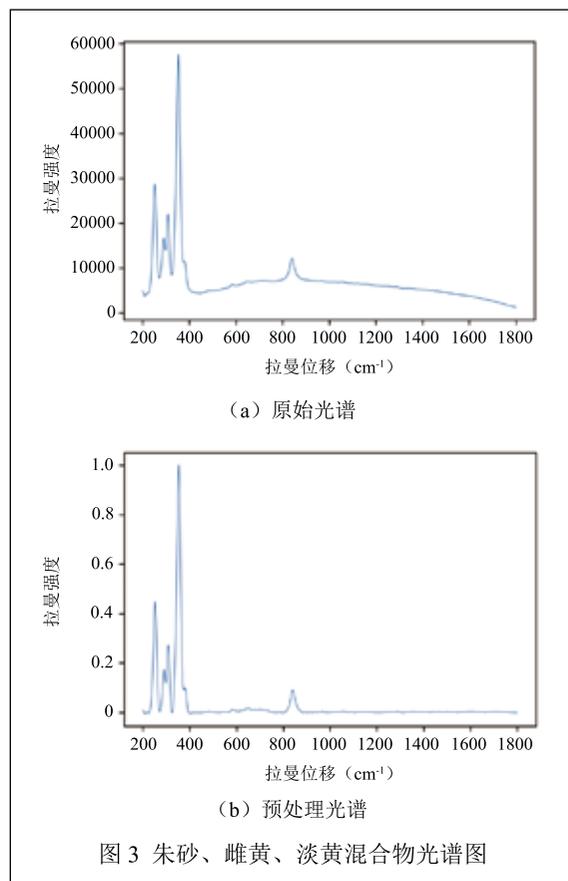


图 3 朱砂、雌黄、淡黄混合物光谱图

层使用最大池化层，每个全连接层都包含 512 个神经元，输出层包含 1 个神经元。每个卷积层和全连接层都使用 ReLU 激活函数去线性化，输出层使用 Sigmoid 激活函数得到预测概率。激活函数公式如下：

$$ReLU(x) = \begin{cases} x & x \geq 0 \\ 0 & x < 0 \end{cases} \quad (4)$$

$$Sigmoid(x) = \frac{1}{1 + e^{-x}} \quad (5)$$

模型使用 RMSProp 作为优化器，二值交叉熵损失作为损失函数，表 2 总结了该模型每个层的输出形状、过滤器尺寸和步长。图 4 展示了该模型的结构。经过多次训练确定 3 个模型的学习率都是 0.0001，批大小 (batch size) 都是 300。

表 2 Deep-CNN 模型各层的输出形状、过滤器尺寸和步长

序号	类型	输出形状	过滤器尺寸	步长
1	卷积层	792*4	7	1
2	最大池化层	264*4	3	3
3	卷积层	258*8	7	1
4	最大池化层	86*8	3	3
5	卷积层	82*16	5	1
6	最大池化层	41*16	2	2
7	卷积层	38*32	4	1
8	最大池化层	19*32	2	2
9	卷积层	16*64	4	1
10	最大池化层	8*64	2	2
11	卷积层	6*128	3	1
12	最大池化层	3*128	2	2
13	卷积层	2*256	2	1
14	最大池化层	1*256	2	2
15	全连接层	1*512	-	-
16	全连接层	1*512	-	-
17	输出层	1*1	-	-

## 4 结果与分析

### 4.1 模型准确性评估

汉明损失 (HL)、one-error (OE) 和准确率常用于多标签分类模型的评估。

HL 用于考察单个标签被误分类的情况，公式为：

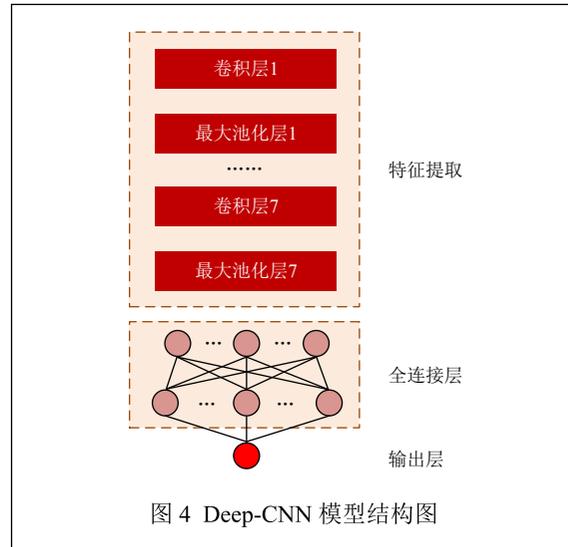


图 4 Deep-CNN 模型结构图

$$HL = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \frac{|Y'_i \oplus Y_i|}{M} \quad (6)$$

其中， $N$ ——样本的数量；

$Y'_i$ ——第  $i$  个样本的预测标签；

$Y_i$ ——第  $i$  个样本的真实标签；

$M$ ——每个样本标签数量。

OE 用于记录样本的预测标签集中概率最大的标签不在真实标签中的情况，其公式为：

$$OE = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N \left\{ \left[ \arg_{y \in Y} \max f(x_i, y) \right] \notin Y_i \right\} \quad (7)$$

其中， $f$ ——模型的映射；

$x_i$ ——第  $i$  个样本；

$y$ ——样本的一个标签；

$Y$ ——标签集；

$Y_i$ ——第  $i$  个样本的真实标签集。

准确率是样本所有标签都被正确分类的概率，它是最严格的评估标准。

使用测试集对模型进行评估，140 个光谱全部被正确分类，准确率为 100%，HL 和 OE 为 0，表明模型具备良好的性能。减少训练集和验证集大小到 140 条光谱，对模型进行训练，准确率依然保持在 100%，这说明该模型对数据的依赖性小。在数据难以采集的场景下，本文提出的 Deep-CNN 模型是一种具备优势的分类方法。

## 4.2 模型鲁棒性评估

### 4.2.1 抗噪声能力评估

相比于实验室级别的拉曼光谱仪，便携式拉曼光谱仪具有检测速度快、方便携带等优势，但更容易受到噪声的干扰，因此模型需要具备较强的抗噪声能力。向测试集中加入不同大小的高斯白噪声，得到5个不同信噪比的测试集，信噪比分别为10 dB、20 dB、30 dB、40 dB和50 dB。图5是添加噪声后朱砂、雌黄、淡黄混合物的拉曼光谱，分别使用这5个测试集对模型进行测试，HL、OE和准确率见表3。

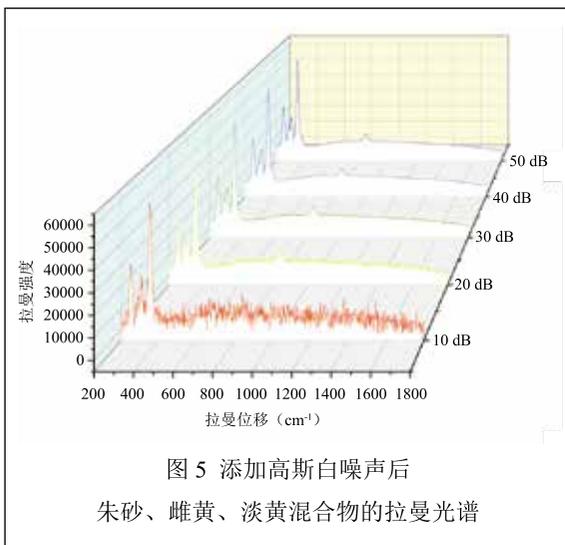


图5 添加高斯白噪声后朱砂、雌黄、淡黄混合物的拉曼光谱

表3 加入噪声后模型的HL、OE和准确率

测试集信噪比 (dB)	HL	OE	准确率 (%)
10	0.238	0.143	42.86
20	0.143	0	57.14
30	0	0	100
40	0	0	100
50	0	0	100

实验结果表明，Deep-CNN模型可以准确分类信噪比不低于30 dB的光谱。为了直观观察10 dB和20 dB的测试集的分类情况，在图6中展示了这两个测试集分类结果的混淆矩阵，每个矩阵中的数字代表被分到对应类别的光谱的数量。

混淆矩阵表明，光谱信噪比为10 dB时，所有的朱砂都可以被正确分类，有40个包含雌黄的拉曼光谱

被错误分类，60个不包含淡黄的拉曼光谱被错误分类；光谱信噪比为20 dB时，所有的朱砂和雌黄都可以被正确分类，60个不包含淡黄的拉曼光谱被错误分类。这说明分类器效果由好到坏依次是朱砂、雌黄、淡黄。结合图5拉曼光谱分析发现，强噪声会掩盖部分强度较弱的特征峰，因此，特征峰更明显的物质分类效果更好。

### 4.2.2 未知混合物分类性能评估

为了进一步评估模型的鲁棒性，制作5个新的样本，样本成分见表4。由于每个样本都加入了新的物质——蛤白，因此这些样本对于Deep-CNN模型来说是未知的。

每个样本采集20个光谱作为测试集，用于对模型

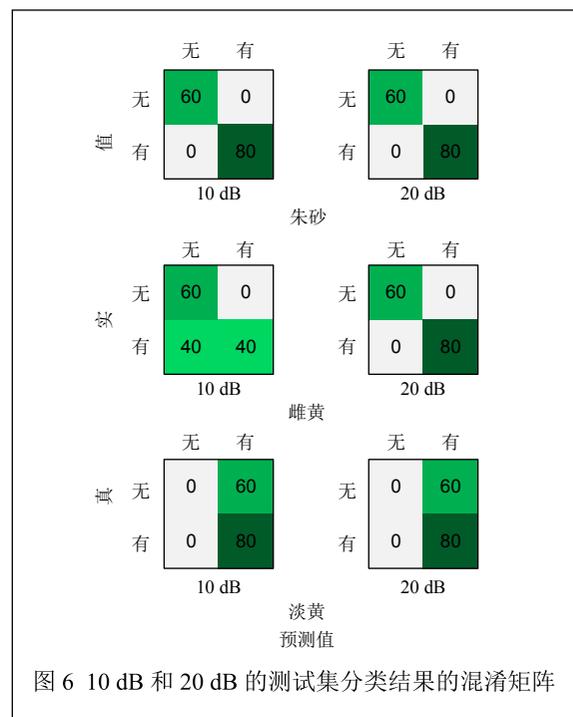


图6 10 dB和20 dB的测试集分类结果的混淆矩阵

表4 5个新样本的成分

序号	样本成分 (比例)			
	朱砂	雌黄	淡黄	蛤白
1	1	1	1	1
2	1	1	0	1
3	1	0	0	1
4	0	1	0	1
5	0	0	1	1

测试, HL、OE 和准确率分别为 0、0 和 100%, 这说明 Deep-CNN 模型可以准确识别未知的混合物。

## 5 结束语

本文提出了一种 Deep-CNN 模型, 该模型可以自动、快速、无损地分析彩色矿物颜料的成分, 准确率可以达到 100%。当训练集和验证集的数量减少到 140 条光谱时, 准确率依然保持在 100%, 这说明模型可以应用于一些不易采集光谱的场景中。

为了验证模型的鲁棒性, 对模型进行了抗噪声能力的测试和对未知样本识别能力的测试。试验结果表明, 该模型在对信噪比不低于 30 dB 的光谱进行分类时, HL、OE 和准确率分别为 0、0 和 100%, 而在 10 dB 和 20 dB 的情况下, 朱砂依然可以被准确分类, 20 dB 时雌黄也可以被准确分类, 这是由于朱砂和雌黄的特征峰更加明显。使用未知的光谱(加入蛤白)对模型进行测试, 准确率也达到了 100%。上述结果表明: 该模型具备良好的鲁棒性。

当前使用 CNN 模型识别矿物颜料拉曼光谱的研究非常少, 本文为这个领域的研究提供了有价值的参考。

## 参考文献

- [1] KIM D S, CHOI M H, SHIN H J. Estimation of Starch Hydrolysis in Sweet Potato (Beni Haruka) Based on Storage Period Using Nondestructive Near-Infrared Spectrometry[J]. *Agriculture*, 2021, 11(2): 135.
- [2] MANDRILE L, ROTUNNO S, MIOZZI L, et al. Nondestructive Raman Spectroscopy as a Tool for Early Detection and Discrimination of the Infection of Tomato Plants by Two Economically Important Viruses[J]. *Analytical Chemistry*, 2019, 91(14): 9025-9031.
- [3] ABE Y, SHIKAKU R, NAKAI I. Ancient glassware travelled the Silk Road: Nondestructive X-ray fluorescence analysis of tiny glass fragments believed to be sampled from glassware excavated from Niizawa Senzuka Tumulus No. 126, Japan[J]. *Journal of Archaeological Science Reports*, 2018, 17: 212-219.
- [4] SI L, NI H, PAN D, et al. Nondestructive qualitative and quantitative analysis of Yaobitong capsule using near-infrared spectroscopy in tandem with chemometrics[J]. *Spectrochimica Acta Part A Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2021, 252(10): 119517.

- [5] UNAL M, AKKUS O, SUN J, et al. Raman spectroscopy-based water content is a negative predictor of articular human cartilage mechanical function[J]. *Osteoarthritis and Cartilage*, 2018, 27(2): 304-313.
- [6] OP A, DP B, AP B, et al. Pigment palette study of the XIX century plafond painting by Raman spectroscopy[J]. *Journal of Cultural Heritage*, 2019, 37: 233-237.
- [7] GURIN C, MAZZUCA M, OTERO, JULIETA GÓMEZ, et al. Micro-Raman spectroscopy and complementary techniques applied for the analysis of rock art paintings at the archaeological locality La Angostura, lower valley of Chubut River (Patagonia, Argentina)[J]. *Archaeological and Anthropological Sciences*, 2021, 13(3): 1-21.
- [8] LEI Z, WU W, SHANG G, et al. Study on Colored Pattern Pigments of a Royal Taoist Temple beside the Forbidden City (Beijing, China)[J]. *Vibrational Spectroscopy*, 2017, 92: 234-244.
- [9] COSANO D, ESQUIVEL D, COSTA C M, et al. Identification of pigments in the Annunciation sculptural group (Cordoba, Spain) by micro-Raman spectroscopy[J]. *Spectrochimica Acta. Part A, Molecular and biomolecular spectroscopy*, 2019, 214: 139-145.
- [10] GL A, YU P A, JIAN H B, et al. Diagnosis and Prognosis of Epidemic Inflammatory Bowel Disease under Convolutional Neural Network Algorithm and Nonlinear Equation Model[J]. *Results in Physics*, 2021, 22(2): 103912.
- [11] HUANG W, HUANG M. Large-scale text classification with deeper and wider convolution neural network[J]. *International Journal of Simulation and Process Modelling*, 2020, 15(1/2):120.
- [12] LI Y, FENG X, LIU Y, et al. Apple quality identification and classification by image processing based on convolutional neural networks[J]. *Scientific Reports*, 2021, 11(1).
- [13] JERMYN M, DESROCHES J, MERCIER J, et al. Neural networks improve brain cancer detection with Raman spectroscopy in the presence of light artifacts[J]. *Journal of Biomedical Optics*, 2016, 21(9): 94002.
- [14] WANG Y, MU T, LI Y, et al. Surface-Scanning Raman Characterization of Dark Materials Based on a Digital Mirror Device (DMD)[J]. *Analytical Letters*, 2021, 54(15): 2423-2430.

## Composition Analysis of Color Mineral Pigments Based on Convolutional Neural Network and Portable Raman Spectrometer

QI Wenbo, MU Taotao, CHEN Shaohua

(Beijing Information Science and Technology University, School of Instrument Science and Optoelectronic

*Engineering, Beijing 100192, China)*

**Abstract:** Using portable raman spectrometer to detect mineral pigments has the advantages of fast detection speed, simple operation and non-destructive, but it will introduce more ambient light and noise, which brings difficulties to spectral analysis. In order to solve the above problems, the paper puts forward a kind of deep convolutional neural network (Deep-CNN) model. The model uses multiple convolutional layers and multiple pooling layers to extract raman spectral features in the depth direction, and then uses the fully connected layer to classify, which can effectively eliminate the influence of ambient light and noise, and automatically and accurately identify the components of 3-element mixed mineral pigments. The experimental results show that when the number of training and validation sets is not less than 140 spectra, or the SNR of test sets is not less than 30 dB, the model accuracy is 100%. Using the mixture spectrum different from the training set, the accuracy also reached

100%. This shows that the model has strong robustness. The study provides a feasible solution for the detection of mineral pigments by portable raman spectrometer.

**Key words:** raman spectral; mineral pigment; convolutional neural network; portable raman spectrometer

### 作者简介

祁文博: 北京信息科技大学仪器科学与光电工程学院, 硕士研究生, 研究方向为光谱学和光谱分析。

通信地址: 北京市海淀区清河小营东路 12 号

邮编: 100192

邮箱: bowen184@163.com

牟涛涛: 北京信息科技大学仪器科学与光电工程学院, 硕士生导师, 副教授, 主要从事光谱学和光谱分析方面的研究。

陈少华: 北京信息科技大学仪器科学与光电工程学院, 硕士生导师, 副教授, 主要从事电子信号检测和分析方面的研究