

文章编号: 1001-3806(2016)06-0876-06

基于改进的偏最小二乘法的 LIBS 钢液成分定量分析

马翠红, 崔金龙

(华北理工大学 电气工程学院, 唐山 063000)

摘要: 为了研究激光诱导击穿光谱技术基体效应对其测量精确度的影响, 采用改进的偏最小二乘法进行数据预测, 以有效降低基体效应对待测元素的影响。通过与单变量定标和偏最小二乘模型定标进行对比研究可知, 待测元素 Mn 和 Si 的定标曲线的拟合度分别从 0.991 和 0.993 提高到了 0.996 和 0.997, 对于验证样品的预测相对误差也分别从 6.231%, 6.912% 下降到了 5.510% 和 6.125%。结果表明, 采用改进的偏最小二乘法可以有效减小基体效应, 定标精度有较明显提高, 对分析性能有了较大的提高。

关键词: 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 双重筛选; 偏最小二乘法; 钢液定量分析

中图分类号: O433; TN247

文献标志码: A

doi: 10.7510/jgjs.issn.1001-3806.2016.06.021

Quantitative analysis of composition in molten steel by LIBS based on improved partial least squares

MA Cuihong, CUI Jinlong

(Science and Technology, North China University, Tangshan 063000, China)

Abstract: In order to study the effect of laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) matrix effect on measurement accuracy, the improved partial least squares (PLS) was used to forecast the data and reduce the influence of matrix effect on the to-be-detected parameters. The comparative study with univariate calibration and partial least squares model calibration shows that the fitting degree of calibration curves of Mn and Si improve from 0.991 and 0.993 to 0.996 and 0.997, and the relative error of prediction for validation samples were decreased from 6.231%, 6.912% to 5.510%, 6.125%. The above results show that the improved PLS can reduce matrix effects and improve the calibration accuracy. The analysis of performance has been improved significantly.

Key words: spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; double variable selection; partial least squares; liquid steel online quantitative analysis

引言

钢液成分的元素分析是转炉炼钢过程中必不可少的数据, 而传统的定量分析方法耗时较长, 无法实现数据的实时分析, 因此要同时得到钢液成分的多元素分析十分困难。激光诱导击穿光谱技术 (laser induced breakdown spectroscopy, LIBS) 具有快速非接触式测量等优点, 因而采用 LIBS 进行钢液成分分析成为行业的重要研究方向^[1-3]。

利用 LIBS 进行定量分析时, 一般均需要利用已知标准样品进行定标曲线的建立^[4-6]。但是在对钢液等

多基体成分进行定标时, 不可避免地会由于基体效应的存在而无法实现高精度的数据测量, 而且 Fe 基体谱线存在复杂的谱线重叠情况, 故传统的单变量定标无法满足分析精确度的需要^[7-9]。因此进行多元模型的建立, 成为了一种提高钢液成分的测量精度的有效方式。MOHAMED^[10] 利用激光诱导击穿光谱技术同时对钢合金中 6 种痕量元素进行了测量。LI^[11] 利用 LIBS 技术对海水中金属元素进行定量分析时, 采用偏最小二乘法 (partial least squares, PLS) 模型对 Mn 元素进行了定量研究。中国科学院沈阳自动化研究所的 CONG^[12] 等人在 2014 年利用 PLS 对钢液中的元素进行了定量分析。但以上研究结果均表明, 采用传统偏最小二乘法的测量精度有待提高。本文中在传统的偏最小二乘法模型的基础上, 采用了一种改进的偏最小二乘回归模型对钢液中的 Mn 和 Si 元素进行定量分析, 并与传统的单变量定标和偏最小二乘法模型定标进行了对比。

基金项目: 国家自然科学基金资助项目 (61271402)

作者简介: 马翠红 (1960-), 女, 教授, 主要从事复杂工业系统的建模与控制方面的研究。

E-mail: 447421276@qq.com

收稿日期: 2015-10-09; 收到修改稿日期: 2015-10-28

1 数学原理

1.1 偏最小二乘原理

偏最小二乘算法是一种集中了多元线性回归、主成分分析、典型相关分析于一体的一种新型的多元回归模型^[13-15]。

其建模过程如下:设有 n 个数据样本,样本中包含 p 个自变量 $\mathbf{X} = [x_1, x_2, \dots, x_p]_{n \times p}$ 和 q 个因变量 $\mathbf{Y} = [y_1, y_2, \dots, y_q]_{n \times q}$ 。分别从 \mathbf{X} 和 \mathbf{Y} 矩阵中提取成分 $t_1 = (x_1, x_2, \dots, x_p)$ 和 $u_1 = (y_1, y_2, \dots, y_q)$ 的线性组合,并且 t_1 和 u_1 应具有最大的相关性,且必须分别尽可能大地保存自变量与因变量的数据信息。在第1个主成分被提取出来后,分别对主成分进行回归分析,在回归方程无法满足精度的情况下,利用主成分提取后的残余信息再进行第2个主成分的提取,直至最后的回归方程满足精度要求为止。假设最后对于 \mathbf{X} 共进行了 m 次主成分提取,分别为 t_1, t_2, \dots, t_m ,通过计算 y_k 对 t_1, t_2, \dots, t_m 的回归,进而转化为 y_k 关于 x_1, x_2, \dots, x_p 的回归方程。

因此,回归方程还原成原始变量的偏最小二乘回归方程为:

$$\hat{y}_k = \left[E(y_k) - \sum_{i=1}^p a_{ki} \frac{s_{y_k}}{s_{x_i}} E(x_i) \right] + a_{k1} \frac{s_{y_k}}{s_{x_1}} + \dots + a_{kl} \frac{s_{y_k}}{s_{x_l}} \quad (k = 1, 2, 3, \dots, q) \quad (1)$$

式中, s_{y_k} 和 s_{x_i} 表示样本均方差, a_{ki} 为系数, $E(y_k)$ 和 $E(x_i)$ 分别为样本均值。

1.2 改进的偏最小二乘原理

考虑到自变量与因变量的关系时,某些自变量只会对某些因变量产生影响,并不一定是其它的因变量产生影响,而传统的逐步回归无法判断哪些自变量会对哪些因变量产生影响^[16-17],所以,在此采用双重筛选的逐步回归算法,既能按照因变量与自变量的关系对因变量进行分组,又能使每个自变量对各族因变量的影响体现出来,最后可以实现分组建立回归方程。

1.2.1 准备工作 (1) 计算相关系数矩阵 \mathbf{R} 。

$$\mathbf{R} = \begin{bmatrix} \mathbf{R}_{xx} & \mathbf{R}_{xy} \\ \mathbf{R}_{yx} & \mathbf{R}_{yy} \end{bmatrix} = [r_{ij}] \quad (2)$$

式中, r_{ij} 代表矩阵中某位置的元素,其中 $i, j = 1, 2, \dots, p + q$ 。

(2) 确定自变量与因变量的取舍标准。令:

$$F_0 = F_\alpha \left(\frac{q}{2}, n - \frac{p+q}{2} \right) \quad (3)$$

$$F_1 = F_\beta \left(\frac{p}{2}, n - \frac{p+q}{2} \right) \quad (4)$$

式中, F_α 和 F_β 分别是满足 α 和 β 显著水平下的 F 分布, F_0 作为自变量的阈值, F_1 作为因变量的阈值。

1.2.2 计算 $k+1$ 组偏最小二乘回归方程 (1) 任意选入某因变量 y_z 。以 $r_{(p+z) \times (p+z)}$ 为主元进行紧凑变换,分别记为:

$$\mathbf{R}_{x,k} \rightarrow \mathbf{R}_{x,k+1} \quad (5)$$

$$\mathbf{R}_{y,k} = \mathbf{R}_{y,k+1} \quad (6)$$

式中, $\mathbf{R}_{x,k}, \mathbf{R}_{y,k}$ 分别表示第 k 组回归方程建立后的自变量、因变量的相关系数矩阵, $\mathbf{R}_{x,k+1}, \mathbf{R}_{y,k+1}$ 分别表示第 $k+1$ 组回归方程建立后的自变量、因变量的相关系数矩阵。(6) 式变换准则如下:

$$r_{(k+1), (p+z) \times (p+z)} = \frac{1}{r_{k, (p+z) \times (p+z)}} \quad (7)$$

$$r_{(k+1), (p+z) \times j} = \frac{r_{k, (p+z) \times j}}{r_{k, (p+z) \times (p+z)}}, (z \neq j) \quad (8)$$

$$r_{(k+1), j \times (p+z)} = \frac{r_{k, j \times (p+z)}}{r_{k, (p+z) \times (p+z)}}, (z \neq j) \quad (9)$$

$$r_{(k+1), ij} = r_{k, ij} - \frac{r_{k, j \times (p+z)} \times r_{k, (p+z) \times j}}{r_{k, (p+z) \times (p+z)}}, (i \neq z, z \neq j) \quad (10)$$

以上各式中出现的元素均为对应矩阵对应位置的元素。而(5)式中,只对 $\mathbf{R}_{x,k}$ 中的 \mathbf{R}_{yy} 进行变换,其它位置保持不变。变换准则参照(6)式的变换准则。

(2) 逐个检查是否需要剔除自变量。设此时引入了 p_1 个自变量和 q_1 个因变量,此时系数矩阵分别记为 $\mathbf{R}_x', \mathbf{R}_y', r_{x,ij}$ 和 $r_{y,ij}$ 分别为对应矩阵内的元素。令:

$$u_i = 1 - \frac{r_{y,ij}}{r_{x,ij}}, (i, j = 1, 2, 3, \dots, p_1) \quad (11)$$

定义已引入自变量 x_i 有 $u_i < 0$, 未引入的自变量有 $u_i > 0$, 若满足下式条件:

$$-\frac{(n - q_1 - p_1)}{q_1} \min(|u_i|) \leq F_0, (u_i < 0) \quad (12)$$

则删除上述自变量 x_i 。

(3) 逐个检查是否需要引入自变量。与第(2)步做相同假设,若同时满足下式:

$$\frac{(n - q_1 - p_1 - 1) \times \max(|u_i|)}{q_1 \times [1 - \max(|u_i|)]} > F_1, (u_i \geq 0) \quad (13)$$

则引入上述自变量 x_i 。

(4) 逐个检查是否需要剔除因变量。对于系数矩阵 $\mathbf{R}_x', \mathbf{R}_y'$, 定义下式:

$$u_{p+j} = 1 - \frac{r_{y, (p+j) \times (p+j)}}{r_{x, (p+j) \times (p+j)}} \quad (14)$$

对于已引入的因变量 y_j 有 $u_{p+j} < 0$, 未引入的因变量有 $u_{p+j} \geq 0$ 。若满足下式:

$$-\frac{(n - q_1 - p_1 - 1) \times \min(|u_{p+j}|)}{p_1} \leq F_0,$$

$$(u_{p+j} < 0) \quad (15)$$

则删除上述因变量 y_j 。

(5) 逐个检查是否需要引入因变量。与第(4)步做相同假设,若同时满足下式:

$$\frac{(n - p_1 - q_1) \times \max(|u_{p+j}|)}{p_1 \times [1 - \max(|u_{p+j}|)]} > F_1, \quad (u_{p+j} \geq 0) \quad (16)$$

则引入上述因变量 y_j 。

(6) 计算回归方程。假设最终通过 1.2.1 节中的第(2)步到 1.2.2 节中的前 5 步选入 t_k 个因变量,以及 l_r 个自变量,按照偏最小二乘法得到如下回归方程:

$$\begin{cases} y_{l_1} = \beta_{l_1,0} + \beta_{l_1,1}x_{l_1} + \dots + \beta_{l_1,r}x_{l_r} \\ y_{l_2} = \beta_{l_2,0} + \beta_{l_2,1}x_{l_1} + \dots + \beta_{l_2,r}x_{l_r} \\ \vdots \\ y_{l_k} = \beta_{l_k,0} + \beta_{l_k,1}x_{l_1} + \dots + \beta_{l_k,r}x_{l_r} \end{cases} \quad (17)$$

若 $q = t_k$, 则结束, 否则转入下一小节。

1.2.3 计算下一组偏最小二乘回归方程 从 $R_{y,k}$ 中删除已引入的 t_k 个因变量的有关的数据而保留自变量的数据,从第 1.2.2 节起继续计算下一组回归方程,以此类推,直至全部因变量都有了回归方程为止。

2 实验部分

2.1 实验装置

搭建的实验平台如图 1 所示。激光器为德国 IN-NOLAS 公司生产的 Nd:YAG 激光器,其输出波长为 1064nm,输出最大能量为 400mJ,频率为 10Hz,脉冲激光器通过焦距为 50mm 的凸透镜汇聚在样品表面产生等离子。该激光器配备衰减片,它可根据样品调整激

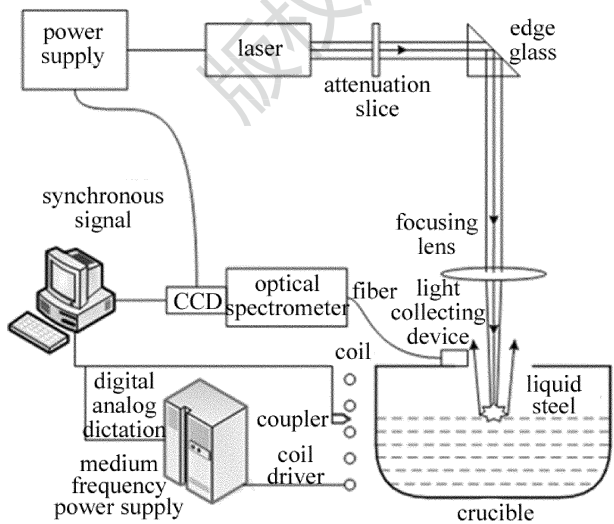


Fig. 1 Schematic experimental setups of LIBS

光能量。光谱仪为海洋光学 LIBS2500-7 高分辨率光谱仪,使用 7 个线性 CCD 阵列探测器用于 200nm ~ 980nm 带宽的分析,光学分辨率为 0.1 nm,最小积分时间为 1ms。实验时激光能量选取 150mJ,光谱探测延时为 2μs。

2.2 实验过程

为了测定钢水成分,首先需利用中频炉进行合金钢固样的融化。中频炉的工作原理是将常见的三相工频电流转变为可调节的中频电流供给由电容和感应线圈构成的感应装置,从而在线圈中产生高密度的磁力线,并对金属进行切割,从而引起在金属中形成涡流,利用涡流产热融化金属。样品溶化后如图 2 所示。



Fig. 2 Appearance of liquid steel samples

实验过程如下:(1) 向中频炉的坩埚中放入需要融化的合金钢标准样品,检测所有试验设备是否全部关闭,包括中频炉、激光器、光谱仪等;(2) 打开中频炉开关,对实验样品通过控制中频炉的电流大小进行分阶段加热,在固样完全融化并具有较稳定的钢水状态时,进行数据测量。此时应打开激光器、光谱仪,高能激光束经 45° 放置的反射镜反射后,经过聚焦透镜后与钢水直接作用,产生等离子体;等离子体发生光被收光装置收集后经过光纤传送至光谱仪,在光谱仪经过分光处理后,光谱信号被探测器采集后将光谱信号转变为电信号传送给计算机,进行光谱分析。图 3 为实验中所得到的 400nm ~ 420nm 部分典型的 LIBS 光谱数据。

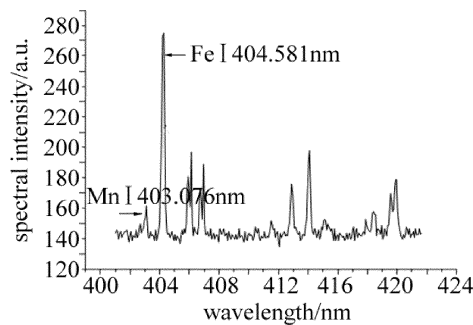


Fig. 3 Typical LIBS of sample in the range of 400nm ~ 420nm

2.3 实验样品

本实验样品为国家标准物质网提供的钢铁光谱分析标准样品,样品主要成分的质量分数如表 1 所示。在实验过程中,由于 LIBS 技术在测试过程中会受到各种实验因素的影响,所以对每个样品进行 50 次激光脉

冲激发,取 50 次激光脉冲激发的光谱强度的平均值作为一次测量结果。每个样品分别获取 30 组测量结果,10 个样品,共计 300 组光谱数据,其中前 20 组作为建立定量模型的训练集数据,后 10 组作为测试集数据对建立的定量分析模型进行验证,证明定量分析方法的

Table 1 Mass fraction of main composition of experimental samples

sample number	Fe	Cr	Ni	Mn	C	Si	Cu	Co	P	S
1#	0.81786	0.15642	0.01603	0.00258	0.00088	0.00516	0.00107	0.00000	0.00000	0.00000
2#	0.70329	0.18170	0.09370	0.00786	0.00048	0.00929	0.00076	0.00023	0.00012	0.00016
3#	0.67150	0.16720	0.10860	0.01640	0.00086	0.00734	0.00109	0.00000	0.00019	0.00004
4#	0.67496	0.16811	0.10720	0.01745	0.00020	0.00537	0.00183	0.00053	0.00026	0.00024
5#	0.67439	0.18610	0.10350	0.01480	0.00016	0.00569	0.00203	0.00148	0.00027	0.00001
6#	0.55238	0.14630	0.24680	0.01106	0.00049	0.00531	0.00000	0.00065	0.00012	0.00003
7#	0.68927	0.18000	0.10090	0.01744	0.00037	0.00402	0.00039	0.00026	0.00018	0.00006
8#	0.48360	0.19510	0.24400	0.01758	0.00017	0.00418	0.01481	0.00045	0.00017	0.00001
9#	0.82020	0.11820	0.02790	0.00676	0.00117	0.00242	0.001498	0.000218	0.00018	0.00003
10#	0.63380	0.24720	0.07056	0.00398	0.000146	0.00262	0.00201	0.00055	0.00020	0.00001

良好性能。

为与传统定标法进行比较,需考虑分析线的选取。在进行分析线的选取时,应考虑所选内标元素与待测元素具有相似的理化性质和电离能力等因素,并尽量选取原子线对(元素符号后加注 I)或者离子线对(元素符号后加注 II),这样进行定量分析时,结果更为准确。本文中采用 Mn 和 Si 元素作为对照实验,因此,参考谱线的选取如表 2 所示,表中, E_i 和 E_j 分别是 i, j 两个能级的能量。本实验中选用 Fe I 404.581nm 作为 Mn I 403.076nm 的参考谱线,Fe II 271.441nm 作为 Si I 288.158nm 的参考谱线。

Table 2 Analytical lines selected for the analysis

No.	emission lines/nm	E_i/eV	E_j/eV
1	Fe II 271.441nm	0.986398	5.552977
2	Fe I 404.581nm	1.484964	4.548811
3	Mn I 403.076nm	0	3.075294
4	Si I 288.158nm	0.781011	5.082689

3 实验结果与数据分析

利用获取的 300 组实验数据分别以 Mn 和 Si 元素的质量分数为例,分别进行传统定标法、偏最小二乘法模型和改进的偏最小二乘模型定标法的定量分析。其中在进行后两种方法的模型建立时,自变量 X 为实验中所获得的 200nm ~ 600nm 范围内的 LIBS 光谱数据;因变量 Y 为表 1 中列出的除 Fe 基体元素之外的所有元素的质量分数。

3.1 单变量定标法

单变量定量分析是在待测元素的特征谱线中选取一条适合的谱线,以该谱线的强度值作为纵坐标,待测

元素的质量分数作为横坐标建立定标曲线,进而对待测样品元素的质量分数进行定量分析。选取干扰谱线比较少、光谱强度相对较强的 Mn I 403.076nm 和 Si I 288.158nm 作为分析谱线,得到的定标曲线如图 4 所示。由图可知,它们的相关系数 R 分别为 0.919 和 0.932,预测相对误差分别为 21.152% 和 11.431%。可以看出,由于钢液中化学组成多样,光谱中存在复杂的重叠干扰,严重受到基体效应影响,单变量定量分析数据点比较分散,拟合曲线线性相关性不强,预测相对误差也较大。

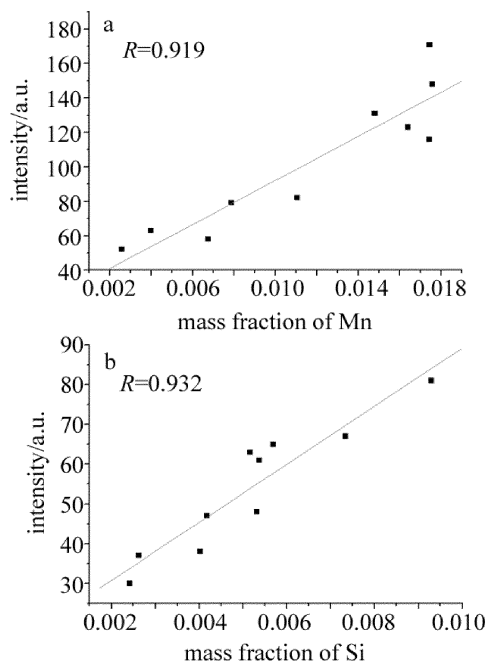


Fig. 4 Calibration curve with univariate quantitative method

3.2 偏最小二乘模型定标法

运用 MATLAB 软件中的 PLS 回归分析功能,以每

个样品的前 20 组实验数据,共计 200 组数据作为训练集数据输入到 MATLAB,得到 PLS 回归模型。在建模过程中,采用交叉验证的方法进行模型验证,即在一次建模过程中利用某一个样品的实验数据作为其余建模数据所建立的模型的验证数据。PLS 首先运用主成分分析与典型相关性分析的思想,提取包含原始光谱数据信息大的变量作为主成分,在 PLS 回归分析中,主成分的个数是由参考模型的 Y 值残差方差所决定的,本文中获得的成分个数为 5。然后再利用新的主成分作为变量与待测元素质量分数建立多变量关系:

$$c = AY + E \quad (18)$$

式中, c 是质量分数矩阵, A 是系数矩阵, Y 是主成分矩阵, E 是误差矩阵。

利用 5 个主成分建立的 PLS 模型,分别将每个样品的后 10 组数据输入,得到各种元素质量分数的预测结果。以 Mn 和 Si 元素的定量分析结果为例,得到的定标曲线如图 5 所示,其中横坐标为实际质量分数,纵坐标为预测质量分数。可以看出,拟合曲线的线性相关系数 R 分别提高到了 0.991 和 0.993,预测相对误差下降到了 6.231% 和 6.912%。

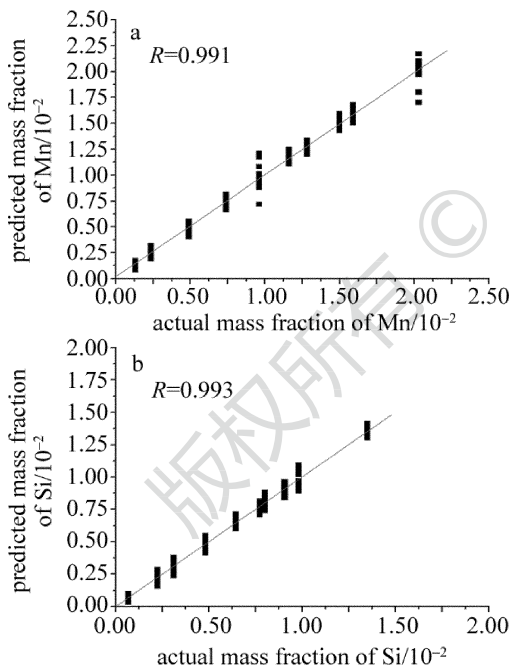


Fig. 5 Calibration curve with partial least squares model

3.3 改进的偏最小二乘模型定标法

与传统的偏最小二乘模型定标法相同,同样是采用每种样品的前 20 组光谱数据作为训练集数据,后 10 组数据作为验证集数据。将数据输入 MATLAB 软件,进行 PLS 回归建模,不同点是将原有的 PLS 回归建模程序按照本文中的改进方法进行了修改,得到不同于原偏最小二乘模型的新模型。该方法获得的主成分个数为 6。以新的主成分作为新的输入变量,与待测元素质量分数

构成的多变量关系依旧可以用下式表示:

$$c' = A'Y' + E' \quad (19)$$

式中, A' 是通过双重筛选之后得出的新系数矩阵,而 Y' 同样是经过双重筛选后得到的主成分矩阵, c' 和 E' 分别为新的质量分数矩阵和误差矩阵。利用后 10 组数据对该 PLS 模型进行验证,为与原有 PLS 模型进行对比,依然采用 Mn 和 Si 元素的定量分析结果为例进行说明,得到的定标曲线如图 6 所示,横坐标为实际元素的质量分数,纵坐标为预测元素质量分数。可以看出,拟合曲线的线性相关系数 R 分别提高到了 0.996 和 0.997,预测相对误差下降到了 5.510% 和 6.125%。

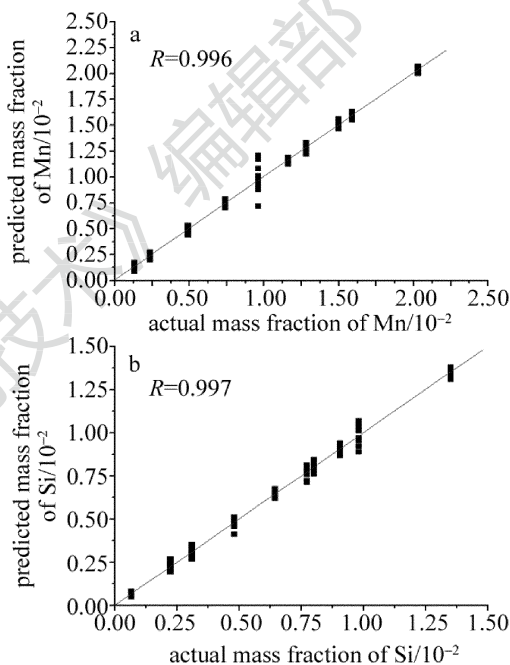


Fig. 6 Calibration curve with the improved partial least squares model

通过以上数据可以看出,依据偏最小二乘法模型进行定标在元素质量分数预测精度上明显高于单变量定标法测出的值,而利用经过改进的偏最小二乘法模型进行定标时精度又得到了较明显的提高。实验结果见表 3。

Table 3 Quantitative result of three analysis methods

method	element	R	relative error/%
univariate	Mn	0.919	21.152
quantitative method	Si	0.932	11.431
partial least squares method	Mn	0.991	6.231
	Si	0.993	6.912
improved partial	Mn	0.996	5.510
least squares method	Si	0.997	6.125

4 结论

通过以标准钢样的熔融钢液中 Mn 和 Si 的质量分

数与分别利用单变量定标、偏最小二乘模型定标和改进的偏最小二乘模型定标所得到的预测质量分数作对比,证明利用多元素谱线信息进行定量实验比利用单变量定标进行定量分析具有更高的测量精度,并且利用改进的偏最小二乘模型进一步提升了测量精度,也说明了该实验方案的可行性。

参 考 文 献

- [1] WANG Ch H, DAI L, ZHANG X, *et al.* Laser induced breakdown spectroscopy of $AlCl_3$ aqueous solution[J]. Chinese Journal of Lasers, 2006, 33(9): 1190-1194 (in Chinese).
- [2] LIU L. Stability improvement of laser-induced breakdown spectroscopy based on dual-line internal standard[J]. Laser Technology, 2015, 39(1): 90-95 (in Chinese).
- [3] WAN X Y, WANG Y G, XIONG Y, *et al.* classification and determination of chromium in stream sediment by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser Journal, 2014, 35(4): 43-44 (in Chinese).
- [4] LI J. Mechanism study of measurement of coal quality by laser-induced breakdown spectroscopy[D]. Wuhan: Huazhong University of Science and Technology, 2010: 90-99 (in Chinese).
- [5] CIUCCI A, CORSI M, PALLESCHI V, *et al.* New procedure for quantitative elemental analysis by laser-induced plasma spectroscopy [J]. Applied Spectroscopy, 1999, 53(8): 960-964.
- [6] LEGNAIOLI S, LORENZETTI G, PARDINI L, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy application to control of the process of precious metal recovery and recycling[J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2012, 71/72(5/6): 123-126.
- [7] SUN L X, YU H B, CONG Zh B. On-line semi-quantitative analysis of molten steel composition using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese Journal of Scientific Instrument, 2011, 32(11): 2602-2608 (in Chinese).
- [8] CHEN X L, DONG F Zh, WANG Q, *et al.* quantitative analysis of slag by calibration-free laser induced breakdown spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(12): 3289-3293 (in Chinese).
- [9] WANG Sh L, WANG Y G, CHEN Q, *et al.* quantitative analysis of metal elements in crude oil by means of laser induced breakdown spectroscopy [J]. Laser Technology, 2015, 39(1): 104-108 (in Chinese).
- [10] MOHAMED W T Y. Improved LIBS limit of detection of Be, Mg, Si, Mn, Fe and Cu in aluminum alloy samples using a portable echelle spectrometer with ICCD camera [J]. Optics and Laser Technology, 2008, 40(1): 30-38.
- [11] LI Y. Quantitative analysis of metal elements using LIBS and its relevant impact factors [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011: 76-78 (in Chinese).
- [12] CONG Zh B, SUN L X, XIN Y, *et al.* Quantitative analysis of alloy steel based on laser induced breakdown spectroscopy with partial least squares method [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(2): 542-547 (in Chinese).
- [13] LUO P, GUO J Ch, LI Q, *et al.* Discussion based on partial least squares regression model [J]. Journal of Tianjin University, 2002, 35(6): 783-786 (in Chinese).
- [14] LU H T. Partial least squares regression models and algorithms research [D]. Baoding: North China Electric Power University, 2014: 4-21 (in Chinese).
- [15] JIANG W H, XIA J L. Partial least square and its application [J]. Journal of The Fourth Military Medical University, 2003, 21(3): 280-283 (in Chinese).
- [16] XU F H, LI Sh Sh, ZHANG Y. Multiple dependent variables based on double screening partial least squares regression method [J]. Statistic & Decision, 2008, 256(4): 25-27 (in Chinese).
- [17] SONG G Y. Some studies about partial least squares regression [D]. Hangzhou: Zhejiang University, 2009: 20-23 (in Chinese).