

基于 U-PLS/RQL 的油类混合物三维荧光 导数光谱研究

王玉田 赵煦* 徐婧 苑媛媛 张亚吉 牛凯增

燕山大学河北省测试计量技术及仪器重点实验室, 河北 秦皇岛 066004

摘要 以汽油、煤油和柴油的混合溶液为研究对象,将柴油作为干扰物,分析混合溶液中汽油和煤油的含量,提出了一种通过分析三维荧光光谱数据测量油类混合物成分及含量的新方法。该方法结合展开偏最小二乘法(U-PLS)与残差四线性分析(RQL)处理三维荧光一阶导数光谱。利用 Savitzky-Golay 多项式拟合微分法分别对油类混合物光谱数据的 x 轴和 y 轴求偏导,并将三维荧光光谱扩展为五维导数光谱,再通过 U-PLS/RQL 建立该四阶数据的校正模型,对预测样品进行分析,使光谱数据得到合理的分解与识别。预测相对误差减小到 5.0% 以下,预测精度高于三阶多元校正法。

关键词 光谱学;光谱分解;U-PLS/RQL;三维荧光导数光谱

中图分类号 O436

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201643.0515001

Study on Three-Dimensional First-Order Derivative Fluorescence Spectra of Oil Mixture Based on U-PLS/RQL

Wang Yutian Zhao Xu Xu Jing Yuan Yuanyuan Zhang Yaji Niu Kaizeng

Hebei Provincial Key Laboratory of Measurement Technology and Instrumentation, Yanshan University,

Qinhuangdao, Hebei 066004, China

Abstract The mixture of gasoline, kerosene and diesel is taken as the research object, in which diesel is considered as interferent, to analyze the content of gasoline and kerosene in the mixture. A new method is proposed to determinate the ingredient in the oil mixture and corresponding content of the component by analyzing the three-dimensional fluorescence spectral data. The method combines unfolded partial least-squares (U-PLS) with residual quadrilinearization (RQL) to process the first-order derivative three-dimensional fluorescence spectra of the oil mixture, which are extended to five-dimensional derivative spectra by using the Savitzky-Golay polynomial fitting differential to calculate the partial derivatives of the x axis and y axis of the spectral data. The calibration model of the fourth-order data is established by U-PLS/RQL to analyze the samples to be predicted, and the spectral data are decomposed and identified reasonably. The relative error of prediction is reduced to less than 5.0%, and the prediction accuracy is improved compared with that of the third-order multivariate calibration method.

Key words spectroscopy; spectral decomposition; U-PLS/RQL; three-dimensional derivative fluorescence spectra

OCIS codes 300.6170; 300.6280; 300.6190

1 引言

随着多维分析仪器和数据采集技术的发展,实验可获得大量复杂数据数组,从分析角度看,多维数据的发展在理论和实践方面呈现出更多优点,而对这些数据的合理提取成为分析化学普遍关注的问题^[1-5]。

收稿日期: 2015-12-01; 收到修改稿日期: 2016-02-13

基金项目: 国家自然科学基金(61471312)、河北省自然科学基金(F2015203240, F2015203072)

作者简介: 王玉田(1952—),男,博士,教授,主要从事光电检测、光纤传感和荧光分析等方面的研究。

E-mail: y.t.wang@163.com

* 通信联系人。E-mail: ysuzhaoxu@163.com

二维数据采用一阶校正法处理,主要包括主成分回归(PCR)、多元线性回归(MLR)、偏最小二乘(PLS)等,这些方法多用于白色体系的测量,即校正样本中包含了预测样品集中所有的组分。三维数据用二阶校正方法分析,主要包括平行因子法(PARAFAC)、交替三线性分解(ATLD)、自加权交替三线性分解(SWATLD)、 N 维偏最小二乘(N -PLS)、光谱降维处理等^[6-7],这些方法在目前的化学分析中应用较为广泛,在判断分析物的种类及含量时不受预测样本集中干扰物的影响,多用于环境监测、食品安全、药物成分分析等领域^[8-12]。

本文将三维荧光光谱通过 Savitzky-Golay 多项式拟合微分法^[13-14]分别对 x 轴、 y 轴求偏导,得到三维数据构成的导数光谱,并利用四阶校正法 U-PLS/RQL(展开偏最小二乘法/残差四线性分析)建立模型,对未知样品进行定性分析和定量识别,通过维数扩展,数据信息得到更充分的利用,提高了分析结果的精准度。

2 理论基础

2.1 三维荧光导数光谱算法

采用 Savitzky-Golay 多项式拟合法分别对 x 轴、 y 轴求偏导,当对 $x(y)$ 求偏导时固定 $y(x)$,此时三维荧光光谱不再随 $y(x)$ 变化,成为二维荧光光谱。利用该多项式拟合选定窗口内的数据得到拟合曲线并求导,导数曲线即为二维光谱的导数光谱。

以 x 轴为例,求一阶偏导的具体过程如下:选定的窗口宽度为 $2n+1$ (n 称为半窗宽),则该窗口内的数据点分别为 $(x_{-n}, z_{-n}), (x_{-n+1}, z_{-n+1}), \dots, (x_{-1}, z_{-1}), (x_0, z_0), (x_1, z_1), \dots, (x_n, z_n)$,其中 z 为该数据点处的荧光强度,求中心点 (x_0, z_0) 对 x 轴的一阶偏导。由于数据点之间的距离均为 1,因此这些数据点可记作 $(-n, z_{-n}), (-n+1, z_{-n+1}), \dots, (-1, z_{-1}), (0, z_0), (1, z_1), \dots, (n, z_n)$ 。设拟合的二次多项式为

$$z = b_{-1} + b_0 x + b_1 x^2. \quad (1)$$

该方法的本质是使假设的拟合曲线与真实数据点处的残差平方和达到最小。此时有

$$\begin{cases} b_{-1} + b_0(-n) + b_1(-n)^2 = z_{-n} \\ b_{-1} + b_0(-n+1) + b_1(-n+1)^2 = z_{-n+1} \\ \vdots \\ b_{-1} + b_0(0) + b_1(0)^2 = z_0 \\ \vdots \\ b_{-1} + b_0(n-1) + b_1(n-1)^2 = z_{n-1} \\ b_{-1} + b_0(n) + b_1(n)^2 = z_n \end{cases}, \quad (2)$$

化为矩阵形式

$$\mathbf{H} \cdot \mathbf{b} = \mathbf{Z}, \quad (3)$$

此时

$$\mathbf{H} = \begin{bmatrix} (-n)^0 & (-n)^1 & (-n)^2 \\ (-n+1)^0 & (-n+1)^1 & (-n+1)^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ 0^0 & 0^1 & 0^2 \\ \vdots & \vdots & \vdots \\ (n-1)^0 & (n-1)^1 & (n-1)^2 \\ n^0 & n^1 & n^2 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{b} = \begin{bmatrix} b_{-1} \\ b_0 \\ b_1 \end{bmatrix}, \quad \mathbf{Z} = \begin{bmatrix} z_{-n} \\ z_{-n+1} \\ \vdots \\ z_0 \\ \vdots \\ z_{n-1} \\ z_n \end{bmatrix}, \quad (4)$$

\mathbf{b} 的解析解为

$$\mathbf{b}^* = (\mathbf{H}^T \mathbf{H})^{-1} \mathbf{H}^T \mathbf{Z}, \quad (5)$$

数据点 (x_0, z_0) 中 $x_0 = 0$, 此时有

$$\left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_{x=0} = [0 \quad 1 \quad 0] (\mathbf{H}^T \mathbf{H})^{-1} \mathbf{H}^T \mathbf{Z}, \quad (6)$$

假设 $(\mathbf{H}^T \mathbf{H})^{-1} \mathbf{H}^T \mathbf{Z}$ 的第二行为 $\mathbf{h} = [h_1, h_2, \dots, h_{2n+1}]$, 则(6)式可写为

$$\left. \frac{\partial z}{\partial x} \right|_{x=0} = \mathbf{hZ}. \quad (7)$$

由于 \mathbf{h} 只与 n 有关, 不受 z 的影响, 因此当 n 固定不变时, \mathbf{h} 为常向量, 计算时只需将 \mathbf{Z} 代入即可。依次求出 $\frac{\partial z}{\partial x}$ 和 $\frac{\partial z}{\partial y}$, 得到四维数组 $\left[x, y, \frac{\partial z}{\partial x}, \frac{\partial z}{\partial y} \right]$, 将该数组与样品维结合组成五维数据, 用四阶校正法 U-PLS/RQL 来处理。

2.2 U-PLS/RQL

U-PLS 算法就是将校准数据展开为向量之后建立一个经典的偏最小二乘(PLS)模型。将 I_{cal} 个校准数据矩阵(大小为 $J \times K \times L \times M$, 其中 J, K, L, M 为每个测量模型中的数据点数)矢量化为 $JKLM \times 1$ 的向量。使用这些数据和校准浓度向量 \mathbf{y} (大小为 $I_{\text{cal}} \times 1$) 建立 PLS 模型。产生一组载荷矩阵 \mathbf{P} 和 \mathbf{W} (大小均为 $JKLM \times A$, 其中 A 为主成分数, 通过留一交叉验证法选出) 以及回归系数 \mathbf{v} (大小为 $A \times 1$)。如果测试样本中没有未知组分, 即样本中只包括校准成分, 则 \mathbf{v} 可以用来估计分析物的浓度:

$$y_u = \mathbf{t}_u^T \mathbf{v} + \bar{y}_{\text{cal}}, \quad (8)$$

式中 \bar{y}_{cal} 为校准浓度的平均值, 如果平均中心化数据用于建立 PLS 模型, 预测浓度时 \bar{y}_{cal} 也需要中心化, \mathbf{t}_u 为测试样本的得分向量(大小为 $A \times 1$), 通过投影向量化数据 $\text{vet}(\mathbf{X}_u)$ 到 A 的空间来获得:

$$\mathbf{t}_u = (\mathbf{W}^T \mathbf{P})^{-1} \mathbf{W}^T \text{vet}(\mathbf{X}_u), \quad (9)$$

式中 $\text{vet}(\cdot)$ 为向量化操作符。

当 \mathbf{X}_u 中存在干扰成分时, (9)式中的样本得分向量不宜采用(8)式预测成分。这种情况下, 相比于典型的仪器噪声水平, U-PLS 预测步骤的残差 s_p 将会异常大。

$$s_p = \|\mathbf{e}_p\| / (JKLM - A)^{1/2} = \|\text{vec}(\mathbf{X}_u) - \mathbf{P}\mathbf{t}_u\| / (JKLM - A)^{1/2}, \quad (10)$$

式中 $\|\cdot\|$ 代表欧几里得范数。

这种情况可以看作一个独立的处理过程——残差四线性化(RQL), 其基本原理类似于双线性化(RBL)和三线性化(RTL), 即将 RBL 和 RTL 扩展到第四维。RQL 将整体信号分解为可以使用校准数据进行建模的主要部分和因干扰物而存在的剩余部分。

$$\text{vec}(\mathbf{X}_u) = \text{modeled signal} + \text{interferent signal} + \mathbf{e}_u, \quad (11)$$

式中 \mathbf{e}_u 为收集的未建模误差向量。

未知组分是一个四维数组, 在 RQL 中使用一个四维 Tucker3 模型来说明。四维 Tucker3 模型可认为是一个多维版本的主成分分析, 可以使用潜在结构建立于干扰信号的模型。Tucker3 载荷矩阵是一般干扰物的真实光谱组合。RQL 的目的是残差最小化, 使样本数据与(11)式中相关成分的总和相符。

$$\text{vec}(\mathbf{X}_u) = \mathbf{P}\mathbf{t}_u + \text{vec}[\text{Tucker3}(\mathbf{E}_p)] + \mathbf{e}_u, \quad (12)$$

$$\mathbf{E}_p = \text{reshape}(\mathbf{e}_p), \quad (13)$$

式中 $\text{reshape}(\cdot)$ 代表 $JKLM \times 1$ 的向量转变为一个 $J \times K \times L \times M$ 的四维数组。Tucker3 模型主要针对预测样本中的每个特定未知成分的研究。这是由于 RQL 建立的受未知干扰物影响的模型对于每个未知样本的研究是不同的。利用 Matlab 完成 Tucker3 模型迭代的时间与平行因子法建立每个测试样本和校准样本的多维模型时间几乎相同。

在 RQL 过程中, 载荷矩阵 \mathbf{P} 与(12)式中的校准值保持一致。直到 RQL 残差 s_u 使用高斯牛顿过程最小化后, \mathbf{t}_u 才会稳定, s_u 计算公式为

$$s_u = \|\mathbf{e}_u\| / (JKLM)^{1/2}. \quad (14)$$

通过上述分析发现, 整体问题可看作寻找使 s_u 最小化的向量 \mathbf{t}_u , 即

$$\mathbf{t}_u = \min \|\text{vec}(\mathbf{X}_u) - \mathbf{P}\mathbf{t}_u - \text{vec}[\text{Tucker}(\mathbf{E}_p)]\|. \quad (15)$$

极小化步骤完成后, 残差最小化到兼容仪器噪声的水平, 潜在干扰物的影响被 Tucker3 的载荷向量解决。因此, \mathbf{t}_u 不再受干扰物影响, 有效代表了对校准分析物信号的贡献。最终可以通过 U-PLS 预测 \mathbf{v} 的校准向量, 并与 \mathbf{t}_u 共同预测未知样本。

值得说明的是,当前通过限制载荷向量构造的 Tucker3 模型是正交的,没有特别限制核心元素。对于一个未知成分,在所有维度中 Tucker3 模型用一个单一组分来建立,该方法提供了 4 个相应的干扰物信息;对于样本中其他未知成分,则不能恢复出光谱信息。此外,因为载荷向量的数量在每个维度可能不同,可构建出几种不同的 Tucker3 模型。

RQL 过程的目标是使 s_u 最小化到符合测量信号中兼容噪声的程度。因此,如果有两个未知组分,应该探讨在各个维度具有一个或两个载荷矩阵的可能 Tucker3 模型,选择最简模型并赋予残值 s_u 。存在更多未知组分的情况可以看作相似的过程,同样选择对未知组建模的最简 Tucker3 模型,并提供 s_u 值。在 RQL 过程中,通过广义交叉验证误差(E_{GCV})比较不同的 s_u 来评估模型,

$$E_{GCV} = s_u \frac{(JKLM)^{1/2}}{[(J - N_{RQL})(K - N_{RQL})(L - N_{RQL})(M - N_{RQL}) - A]^{1/2}}, \quad (16)$$

式中 N_{RQL} 为 RQL 的成分数。 E_{GCV} 中参数过多不利于 s_u 的获得,减少 RQL 成分使其达到最小,此时得到正确的 RQL 成分数。

3 实验及数据处理

3.1 实验样本

实验样本为煤油、97#汽油、0#柴油以及四氯化碳溶液。煤油和 97#汽油配制的混合溶液作为校正样本;在煤油、汽油混合溶液中加入柴油作为干扰成分配制预测样本,模拟未校准物质组成的真实的未知样本。已知浓度的混合物用来检测该算法的效果。

3.2 实验仪器参数

样本的三维荧光光谱数据使用 FS920 稳态荧光光谱仪(Edinburgh Instruments 公司,英国)测量,扫描速度为 1200 nm/min,激发波长范围为 230~480 nm,发射波长范围为 250~500 nm,步长分别为 5 nm 和 1 nm。设置扫描波长时使发射波长落后激发波长 20 nm,有效地减少了瑞利散射和拉曼散射对测量物光谱的干扰。图 1 为 9 号样本的三维荧光光谱图。

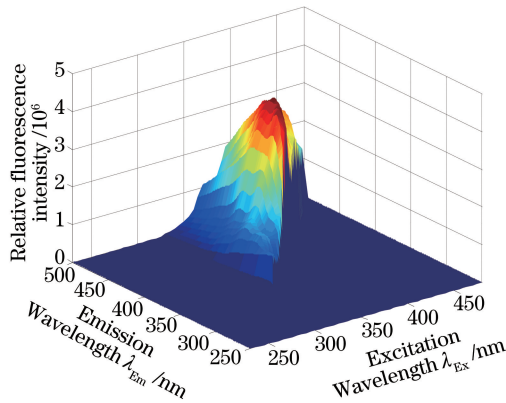


图 1 9 号样本的三维荧光光谱

Fig. 1 Three-dimensional fluorescence spectra of sample No.9

3.3 数据处理

Savitzky-Golay 多项式拟合微分法本身具有平滑功能,性能优越,无需再对光谱数据进行滤波,其结果与中值滤波、均值滤波后的结果相差无几。利用该方法对三维荧光光谱求导时,为了测试不同的窗口宽度对检测性能的影响, x 、 y 轴分别选取不同的窗宽对数据进行处理。用预测均方根误差(RMSEP)来评估模型性能。

分析表 1 中的结果发现,窗口的选取影响导数光谱的性能。若窗口太小,平滑效果并不明显;窗口太大则在精度未能提高的情况下增加了计算量,不利于模型的建立。 x 、 y 轴方向的窗宽不一致是因为三维荧光光谱数据并不对称,因此在每个方向的平滑度不同。为得到合理结果,对光谱数据求偏导时,窗口大小选定为 7×5 。

表 1 不同的窗口宽度对性能指标的影响

Table 1 Effect of window width on performance index

x axis half window width	y axis half window width	RMSEP / (mg·L ⁻¹)
3	3	13.19
5	5	11.31
7	7	10.48
9	9	9.83
3	5	12.43
3	7	11.09
3	9	12.55
5	3	12.01
5	7	10.93
5	9	10.23
7	3	9.96
7	5	9.20
7	9	9.59

对三维荧光导数光谱建立模型时,首先需要评估 U-PLS 中潜变量的数量,以建立校正数据模型,该过程使用留一交叉验证法来完成,结果表明两个 PLS 因子对于根据校正样本集建立变量模型是足够的。正如预期,校正样本中出现了两个相关成分。

其次处理每个测试样本的数据,评估 RQL 成分数时逐渐增加 Tucker3 模型的维度直到 s_u 达到稳定。所获得的载荷矩阵如图 2 所示。

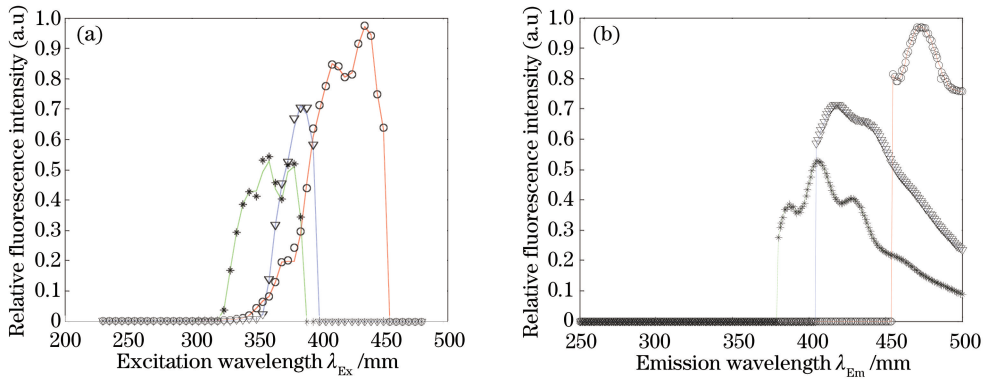


图 2 9 号测试样本组成的五维数据所恢复的光谱图。实线和圆圈分别表示分析所得和实测汽油特征光谱,虚线和星号分别表示分析所得和实测煤油特征光谱,点连线和三角分别表示分析所得干扰物特征光谱和实测柴油特征光谱。

(a) 荧光激发特征光谱; (b) 荧光发射特征光谱

Fig. 2 Spectra recovered from five-dimensional data of sample No. 9. Solid lines and circles represent the characteristic spectra of gasoline obtained by analysis and measurement, respectively. Dashed lines and asterisks represent the characteristic spectra of kerosene obtained by analysis and measurement. Dotted lines and triangles represent the characteristic spectrum of interferent obtained by analysis and the characteristic spectrum of diesel obtained by measurement. (a) Characteristic fluorescence excitation spectra; (b) characteristic fluorescence emission spectra

测试样本 9 中包含干扰物柴油,需要一个 RQL 成分建立信号模型。隔离干扰物对整个信号的影响,获得测试样本中分析物的预测结果。其他样本的结果也符合要求。RQL-Tucker3 模型的复杂性在于需要对干扰信号成功建模,通过增加成分数比较 s_p 和 s_u 来评估模型,在大多数测试样品中,成分数为 1。另外,通过 U-PLS/RQL 恢复的单一 RQL 组分干扰物图像本身是可解释的,如图 2 所示。此时图像与对应的纯干扰物质(柴油)符合,如果还存在其他 RQL 成分,这种方法得到的定性结果不再准确。

采用预测相对误差(REP)来评估 U-PLS/RQL 得到的模型性能,REP 越小说明预测精度越高。在 U-PLS/RQL 的应用中,直接在校准模型中进行分析物预测。响应成分不相关的情况下,无需对算法进行修改。表 2 为 U-PLS/RQL 的分析结果和测试集样本的统计指标。U-PLS/RQL 中利用两个潜在结构建立干

扰信号模型策略的适应性,使该算法具有良好的分析物预测能力,适用于处理类似本文得到的非四线性数据。此时,针对相同分析物的 REP 比三阶多元校正法低 5%,显然该方法提高了预测精度。

表 2 测试样本集的预测结果

Table 2 Prediction results for test sample set

Sample No.	Gasoline / (g·mL ⁻¹)		Kerosene / (g·mL ⁻¹)		Diesel / (g·mL ⁻¹)	N _{RQL}
	Nominal	Predicted	Nominal	Predicted	Nominal	
1	1.0×10 ⁻³	0.96×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	0.93×10 ⁻³	8.0×10 ⁻³	1
2	1.0×10 ⁻³	0.97×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³	2.90×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	1
3	1.0×10 ⁻³	0.95×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	4.91×10 ⁻³	4.0×10 ⁻³	1
4	1.5×10 ⁻³	1.49×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	0.93×10 ⁻³	7.5×10 ⁻³	1
5	1.5×10 ⁻³	1.52×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³	2.89×10 ⁻³	5.5×10 ⁻³	1
6	1.5×10 ⁻³	1.45×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	4.95×10 ⁻³	3.5×10 ⁻³	1
7	2.0×10 ⁻³	1.94×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	0.95×10 ⁻³	7.0×10 ⁻³	1
8	2.0×10 ⁻³	1.90×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³	2.87×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	1
9	2.0×10 ⁻³	2.00×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	4.67×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³	1
10	2.5×10 ⁻³	2.46×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	0.91×10 ⁻³	6.5×10 ⁻³	1
11	2.5×10 ⁻³	2.52×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³	2.86×10 ⁻³	4.5×10 ⁻³	1
12	2.5×10 ⁻³	2.50×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	4.91×10 ⁻³	2.5×10 ⁻³	1
13	3.0×10 ⁻³	3.05×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	0.97×10 ⁻³	6.0×10 ⁻³	1
14	3.0×10 ⁻³	3.10×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³	3.02×10 ⁻³	4.0×10 ⁻³	1
15	3.0×10 ⁻³	2.95×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	4.87×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³	1
16	3.5×10 ⁻³	3.46×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	1.10×10 ⁻³	5.5×10 ⁻³	1
17	3.5×10 ⁻³	3.49×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³	3.07×10 ⁻³	3.5×10 ⁻³	1
18	3.5×10 ⁻³	3.43×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	4.94×10 ⁻³	1.5×10 ⁻³	1
19	4.0×10 ⁻³	3.96×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	1.05×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	1
20	4.0×10 ⁻³	4.04×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³	2.75×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³	1
21	4.0×10 ⁻³	3.98×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	4.89×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	1
22	4.5×10 ⁻³	4.44×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	1.00×10 ⁻³	4.5×10 ⁻³	1
23	4.5×10 ⁻³	4.47×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³	3.06×10 ⁻³	2.5×10 ⁻³	1
24	4.5×10 ⁻³	4.53×10 ⁻³	5.0×10 ⁻³	4.90×10 ⁻³	0.5×10 ⁻³	1
25	5.0×10 ⁻³	5.00×10 ⁻³	1.0×10 ⁻³	1.02×10 ⁻³	4.0×10 ⁻³	1
26	5.0×10 ⁻³	4.80×10 ⁻³	3.0×10 ⁻³	3.06×10 ⁻³	2.0×10 ⁻³	1
REP / %		4.70		5.00		

4 结 论

将 Savitzky-Golay 多项式拟合微分法用于三维荧光光谱数据的偏导计算,将三维数据扩展为五维导数光谱,充分利用实验得到的光谱数据信息,再通过 U-PLS/RQL 建立每一种未知成分的校正模型,并对预测样品进行分析,得到分析物煤油和汽油的浓度和干扰物柴油的光谱,U-PLS/RQL 结构上的优势使其优于其他受更多限制的常用方法,预测精度更高。

参 考 文 献

- 1 Chao K, Wu H L, Yu Y J, *et al.*. An alternative quadrilinear decomposition algorithm for four-way calibration with application to analysis of four-way fluorescence excitation-emission-pH data array[J]. *Analytica Chimica Acta*, 2013, 758: 45-57.
- 2 Liu Y J, Wu H L, Kang C, *et al.*. Four-way self-weighted alternating normalized residue fitting algorithm with application for the analysis of serotonin in human plasma[J]. *Analytical Sciences*, 2012, 28(11): 1097-1104.
- 3 Franco A, Olivieri A C. Analytical figures of merit for partial least-squares coupled to residual multilinearization [J]. *Analytical Chemistry*, 2012, 84(24): 10823-10830.
- 4 Cai Huaiyu, Feng Zhaodong, Huang Zhanhua. Center line extraction of structured light stripe based on principal

- component analysis[J]. Chinese J Lasers, 2015, 43(3): 0308006.
- 蔡怀宇, 冯召东, 黄战华. 基于主成分分析的结构光条纹中心提取方法[J]. 中国激光, 2015, 43(3): 0308006.
- 5 Liu Yanfang, Su Rongguo, Zhou Qianqian, *et al.*. Rapid modeling offshore eutrophication technique using optical parameters of CDOM[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1215001.
- 刘艳芳, 苏荣国, 周倩倩, 等. 基于 CDOM 光学参数的近海富营养化快速评价技术[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1215001.
- 6 Wang S T, Shao X Q, Pan Z, *et al.*. Application of three-dimensional fluorescence spectrum method and PARAFAC in petroleum pollutant measurement and identification[J]. Advanced Materials Research, 2011, 311-313: 1213-1216.
- 7 Wang Yutian, Xu Jing, Zhou Yanling. Study on mineral oil identification based on a dimension reduction method of three dimensional fluorescence spectra[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(12): 1215002.
- 王玉田, 徐 婧, 周艳岭. 基于三维荧光谱降维处理的矿物油识别研究[J]. 中国激光, 2014, 41(12): 1215002.
- 8 Goicoechea H C, Calimag-Williams K, Campiglia A D. Multi-way partial least-squares and residual bi-linearization for the direct determination of monohydroxy-polycyclic aromatic hydrocarbons on octadecyl membranes via room-temperature fluorescence excitation emission matrices[J]. Analytica Chimica Acta, 2012, 717(5): 100-109.
- 9 Calimag-Williams K, Knobel G, Goicoechea H C, *et al.*. Achieving second order advantage with multi-way partial least squares and residual bi-linearization with total synchronous fluorescence data of monohydroxy-polycyclic aromatic hydrocarbons in urine samples[J]. Analytica Chimica Acta, 2014, 811: 60-69.
- 10 Yang R, Liu R, Xu K. Detection of adulterated milk using two-dimensional correlation spectroscopy combined with multi-way partial least squares[J]. Food Bioscience, 2013, 2: 61-67.
- 11 Shahlaei M, Fassihi A, Saghaie L, *et al.*. Prediction of partition coefficient of some 3-hydroxy pyridine-4-one derivatives using combined partial least square regression and genetic algorithm[J]. Research in Pharmaceutical Sciences, 2014, 9 (2): 143-153.
- 12 Hanafi M, Ouertani S S, Boccard J, *et al.*. Multi-way PLS regression: Monotony convergence of tri-linear PLS2 and optimality of parameters[J]. Computational Statistics & Data Analysis, 2015, 83: 129-139.
- 13 Du Shuxin, Du Yangfeng, Wu Xiaoli. The surface smoothing methods for three-dimensional fluorescence spectrometry based on Savitzky-Golay polynomial smoothing[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2011, 31(2): 440-443.
- 杜树新, 杜阳锋, 武晓莉. 基于 Savitzky-Golay 多项式的三维荧光光谱的曲面平滑方法[J]. 光谱学与光谱分析, 2011, 31(2): 440-443.
- 14 Du Shuxin, Du Yangfeng, Wu Xiaoli. Detection of dissolved organic matter based on three-dimensional first-order derivative fluorescence spectrometry[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(12): 3268-3271.
- 杜树新, 杜阳锋, 武晓莉. 基于三维荧光导数光谱的水体有机污染物浓度检测[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(12): 3268-3271.