

基于改进多元非线性模型的 LIBS 钢液成分定量分析

杨友良 王 鹏* 马翠红

华北理工大学电气工程学院, 河北 唐山 063009

摘要 激光诱导击穿光谱(LIBS)技术用于钢液成分在线定量分析时,基体效应会对其精确度产生严重影响。在定量分析时,用一种改进的多元非线性模型进行定标,以降低基体效应对待测元素的影响,并与单变量定标和改进前的多元非线性模型定标进行对比。结果表明,与单变量定标相比,多元非线性模型定标的测量精度有所提高,模型改进后,其分析性能得到进一步完善。测量元素 Mn、Si 的定标曲线的拟合度从 0.980、0.984 分别提高到 0.985、0.989,两个验证样品的预测相对误差分别从 6.231%、5.437% 和 6.912%、6.315% 下降到 5.510%、5.039% 和 6.125%、5.919%。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;多元二次非线性函数;钢液定量分析

中图分类号 TN247 文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP53.053002

Quantitative Analysis of Liquid Steel Component by LIBS Based on Improved Multivariate Nonlinear Model

Yang Youliang Wang Peng Ma Cuihong

College of Electrical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei 063009, China

Abstract When the laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is used for on-line quantitative analysis of liquid steel, matrix effect shows serious impact on the analysis accuracy. In the quantitative analysis, an improved multivariate nonlinear calibration method is used to reduce the matrix effect. The improved method is compared with univariate calibration and unimproved multivariate nonlinear calibration. The results show that the multivariate nonlinear calibration exhibits better accuracy compared with the univariate calibration method. The analytical performance is improved further after the multivariate model is improved. The fitting degree of calibration curves for measurement of Mn, Si elements increases from 0.980, 0.984 to 0.985, 0.989, respectively. The relative error for prediction of two validation samples decreases from 6.231%, 5.437% and 6.912%, 6.315% to 5.510%, 5.039% and 6.125%, 5.919%, respectively.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; multivariate quadratic nonlinear function; liquid steel quantitative analysis

OCIS codes 300.6365; 140.3440; 140.3460; 140.3540

1 引 言

钢铁生产日益大型化、高速化、连续化和测控高度一体化,为使熔体中的成分变化得到实时、快速响应,利用光谱技术分析物质的成分已经成为重要的发展方向^[1-2]。激光诱导击穿光谱(LIBS)技术利用激光激发等离子体,并利用等离子体的发射光谱分析物质的化学组成,具有快速、实时在线的优点,且无需对样品作预处理,可实现同时测量多种元素以及远距离非接触测量^[3],作为一种极具潜力的在线成分分析技术而尝试应用于冶金行业。

采用 LIBS 技术进行钢液成分定量分析,需要已知成分的标准样品建立定标曲线。钢是一种多组分多基体体系,受基体效应影响严重,并且 Fe 基体谱线存在复杂的谱线重叠,普通的一元定标法很难满足分析

收稿日期: 2015-11-04; 收到修改稿日期: 2015-12-13; 网络出版日期: 2016-04-13

基金项目: 国家自然科学基金(61271402)

作者简介: 杨友良(1961—),男,教授,主要从事复杂工业系统的建模与控制等方面的研究。E-mail: 68211246@qq.com

* 通信联系人。E-mail: wp01201213@163.com

需要。考虑到影响元素特征谱线和元素浓度间关系的物理机制并非都呈线性相关^[4],采用多元非线性定标模型是补偿基体效应的有效方法。Laville 等^[5]在分析多基体组成的矿物质时,利用多元二次非线性函数模型建立了谱线强度与元素浓度间的关系,提高了定标模型的相关性。本文在此基础上,采用一种改进的多元二次非线性函数模型对多基体合金钢液中的 Mn 和 Si 进行定量分析,并与普通的一元定标模型和改进前的多元二次非线性函数模型定标作对比研究。

2 方法描述

假设用于定标的样品数为 n ,观察的波长数为 m ,需要测量的元素数为 p ,对于某元素 j 的浓度和光谱强度的多元二次非线性模型为

$$c_j = b_{0,j} + \sum_{i=1}^m (b_{i,j} I_i + b_{m+i,j} I_i^2) + e_j, \quad (1)$$

式中 c_j 为元素 j ($j=1,2,3,\dots,p$) 的浓度向量,维数为 n , $b_{0,j}, \dots, b_{2m,j}$ 为非线性回归方程的系数, I_i 为光谱线 i ($i=1,2,\dots,m$) 的强度向量,维数为 n , e_j 为服从正态分布的随机误差向量,维数为 n 。(1)式的矩阵形式为

$$c_j = \mathbf{U} \mathbf{B}_j + e_j, \quad (2)$$

式中 \mathbf{U} 为包含光谱信息的矩阵,维数为 $n \times (2m+1)$, \mathbf{B}_j 为回归方程未知参数向量。 \mathbf{U} 和 \mathbf{B}_j 具体定义为

$$\mathbf{U} = \begin{bmatrix} 1 & I_{1,1} & \cdots & I_{1,m} & I_{1,1}^2 & \cdots & I_{1,m}^2 \\ 1 & I_{2,1} & \cdots & I_{2,m} & I_{2,1}^2 & \cdots & I_{2,m}^2 \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 1 & I_{n,1} & \cdots & I_{n,m} & I_{n,1}^2 & \cdots & I_{n,m}^2 \end{bmatrix}, \quad (3)$$

$$\mathbf{B}_j = \begin{bmatrix} b_{0,j} \\ b_{1,j} \\ \cdots \\ b_{2m,j} \end{bmatrix}. \quad (4)$$

利用最小二乘法估计方程中 $2m+1$ 个参数,最终获得浓度估计值为

$$c_j = \mathbf{U} (\mathbf{U}^T \mathbf{U})^{-1} \mathbf{U}^T c_j, \quad (5)$$

式中 \mathbf{U}^T 为矩阵 \mathbf{U} 的转置矩阵, \mathbf{U}^{-1} 为矩阵 \mathbf{U} 的逆矩阵。

上述模型考虑了不同元素波长及其平方项对测量结果的影响,即不同元素波长及其平方项对因变量待测元素浓度的贡献率。为了提高模型的分析性能,考虑到多元素波长乘积项对因变量的贡献率,在原有模型基础上引入了待测元素波长与干扰元素波长的乘积项对模型进行改进^[6-7],则模型为

$$c'_j = b_{0,j} + \sum_{i=1}^m (b_{i,j} I_i + b_{m+i,j} I_i^2) + b_{2m+1} I_a I_1 + b_{2m+2} I_a I_2 + \cdots + b_{2m+a-1} I_a I_{a-1} + \cdots + b_{3m-1} I_a I_m + e_j, \quad (6)$$

式中 I_a 为待测元素分析谱线的光谱强度。(6)式的矩阵形式为

$$c'_j = \mathbf{U}' \mathbf{B}'_j + e_j. \quad (7)$$

\mathbf{U}' 和 \mathbf{B}'_j 具体定义为

$$\mathbf{U}' = \begin{bmatrix} 1 & I_{1,1} & \cdots & I_{1,m} & I_{1,1}^2 & \cdots & I_{1,m}^2 & I_{1,a} I_{1,1} & I_{1,a} I_{1,2} & \cdots & I_{1,a} I_{1,a-1} & \cdots & I_{1,a} I_m \\ 1 & I_{2,1} & \cdots & I_{2,m} & I_{2,1}^2 & \cdots & I_{2,m}^2 & I_{2,a} I_{2,1} & I_{2,a} I_{2,2} & \cdots & I_{2,a} I_{2,a-1} & \cdots & I_{2,a} I_m \\ \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots & \cdots \\ 1 & I_{n,1} & \cdots & I_{n,m} & I_{n,1}^2 & \cdots & I_{n,m}^2 & I_{n,a} I_{n,1} & I_{n,a} I_{n,2} & \cdots & I_{n,a} I_{n,a-1} & \cdots & I_{n,a} I_m \end{bmatrix}, \quad (8)$$

$$\mathbf{B}'_j = \begin{bmatrix} b_{0,j} \\ b_{1,j} \\ \cdots \\ b_{3m-1,j} \end{bmatrix}. \quad (9)$$

利用最小二乘法估计公式中 $3m$ 个参数,当残差平方和最小时,校正后的浓度估计值为

$$\mathbf{c}'_j = \mathbf{U}' (\mathbf{U}'^T \mathbf{U}')^{-1} \mathbf{U}'^T \mathbf{c}_j. \quad (10)$$

在实际测量中,为了减小实验条件波动对 LIBS 信号的干扰,模型中的浓度用分析元素浓度和参考元素浓度的比值代替,光谱强度用分析线强度与参考线强度的比值代替。

3 实验部分

3.1 实验装置

图 1 所示为 LIBS 实验平台结构图。激光器为 Nd:YAG 激光器 (INNOLAS 公司,德国),输出波长为 1064 nm,最大输出能量为 400 mJ,频率为 10 Hz,脉冲激光器出射的激光通过焦距为 50 mm 的凸透镜会聚在样品表面产生等离子体。该激光器配备衰减片,可根据样品调整激光能量。光谱仪为高分辨率光谱仪 (LIBS2500-7,海洋光学,美国),使用 7 个线性 CCD 阵列探测器用于分析 200~980 nm 带宽,光学分辨率为 0.1 nm,最小积分时间为 1 ms。选取不同的激光能量和延时时间测量 Mn 的特征光谱强度,测量结果如图 2、3 所示。由图 2、3 可知,当激光能量为 150 mJ,光谱探测延时为 2 μ s 时,Mn 的特征光谱强度最高。

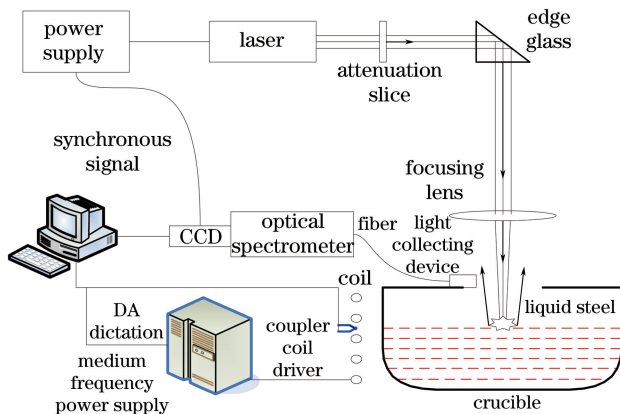


图 1 LIBS 实验平台示意图

Fig. 1 Schematic of LIBS experimental setup

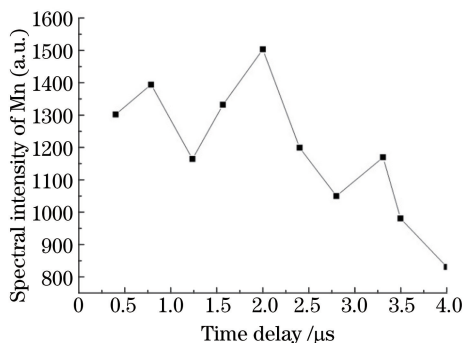


图 2 光谱强度与检测延时的关系

Fig. 2 Spectral intensity as function of time delay

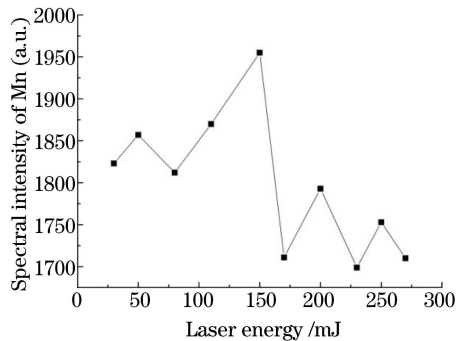


图 3 光谱强度与激光能量的关系

Fig. 3 Spectral intensity as function of laser energy

3.2 实验过程

实验采用中频炉加热合金钢,熔合金钢样本。中频炉通过电子管振荡电路产生高频电磁场,由高频线圈对钢铁样品进行感应,生成涡电流,从而产生热量迅速熔化钢铁样品。实验过程描述为:

- 1) 向坩埚中放入需要熔化的合金钢样品,检查所有设备是否完全关闭(包括激光器、光谱仪);
- 2) 将中频炉的输出功率控制在 5 kW 以下,对中频炉进行预热。预热结束后,缓慢增加输出功率,保持直流电流在 70 A 左右。时刻注意控制柜面板上的电流表读数,因为随着中频炉的工作进行,电流值可能下降,此时要缓慢调节输出功率,使电流值保持在合适的水平。熔化过程中,根据实际情况增加电流,但不能超过 85 A;
- 3) 待钢水表面趋于平稳后,进行测量。脉冲激光经过 45° 放置的反射镜后,经过聚焦透镜与钢水直接作用,产生等离子体;

4) 通过收光器采集等离子体发射光谱,用光纤传送至光谱仪,光谱仪将采集的光谱信号进行分光。光谱仪出口处的探测器对光谱信号进行探测,并将光谱信号转化为数字信号传输到计算机进行分析。图4所示为实验所得波长为400~600 nm的部分典型LIBS光谱数据。

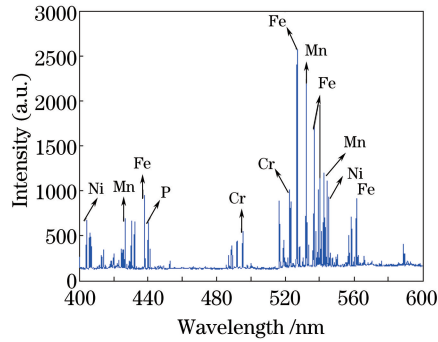


图4 波长为400~600 nm时的部分典型LIBS图谱

Fig. 4 Partial typical LIBS profiles of sample within wavelength of 400~600 nm

3.3 实验样品

选用分析线如表1所示,其中Fe I 404.581 nm是Mn I 403.076 nm的参考谱线,Fe II 271.441 nm是Cr II 286.257 nm和Si I 288.158 nm的参考谱线,Fe I 346.586 nm是Ni I 341.476 nm的参考谱线。

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。样品编号和元素组成如表2所示,其中S1,S2为验证样本。每个样品使用脉冲激光激发100次,取100组数据中所需元素的光谱强度平均值作为一次测量结果。

表1 选择的分析线

Table 1 Selected analytical lines

No.	Emission line /nm	E_i /eV	E_j /eV
1	Fe II 271.441	0.986398	5.552977
2	Fe I 346.586	0.110121	3.686638
3	Fe I 404.581	1.484964	4.548811
4	Cr II 286.257	1.525587	5.855826
5	Mn I 403.076	0	3.075294
6	Si I 288.158	0.781011	5.082689
7	Ni I 341.476	0.025392	3.655427

表2 实验样品的主要成分(质量分数)

Table 2 Primary element of experimental samples (mass fraction)

Sample No.	Fe /%	Cr /%	Ni /%	Mn /%	C /%	Si /%	Cu /%	Co /%	P /%	S /%
ERM279-2	81.786	15.642	1.603	0.258	0.088	0.516	0.107	0.000	0.000	0.0002
ERM281-1	70.329	18.170	9.370	0.786	0.048	0.929	0.076	0.023	0.012	0.016
ERM282-1	67.150	16.720	10.860	1.640	0.086	0.734	0.109	0.000	0.019	0.004
ERM284-2D	67.496	16.811	10.720	1.745	0.020	0.537	0.183	0.053	0.026	0.024
ERM287-1D	67.439	18.610	10.350	1.480	0.016	0.569	0.203	0.148	0.027	0.001
ERM289-1D	55.238	14.630	24.680	1.106	0.049	0.531	0.000	0.065	0.012	0.003
ERM292-1D	68.927	18.000	10.090	1.744	0.037	0.402	0.039	0.026	0.018	0.006
ERM295-1D	48.360	19.510	24.400	1.758	0.017	0.418	1.481	0.045	0.017	0.001
ERM296-1D	82.020	11.820	2.790	0.676	0.117	0.242	0.1498	0.0218	0.018	0.003
ERM298-1D	63.380	24.720	7.056	0.398	0.0146	0.262	0.201	0.055	0.020	0.001
ERM276-2C	91.360	4.975	0.203	0.365	0.399	1.034	0.183	0.000	0.001	0.020
ERM278-1	78.795	18.110	0.236	0.405	0.903	0.336	0.077	0.000	0.015	0.005

4 结果与讨论

用每个样品 10 次测量得到的平均光谱数据,分别采用单变量、多元非线性模型和改进的多元非线性模型定标法对钢液中的 Mn 和 Si 进行定量分析。

4.1 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,以该谱线的强度与内标元素 Fe 的特征谱线强度的比值作为纵坐标,待测元素浓度与 Fe 浓度的比值作为横坐标建立定标曲线,进而对待测样品中元素的浓度进行定量分析。特征谱线选取如 3.3 节所述,得到的定标曲线如图 5 所示。由图可知,相关系数 R 分别为 0.919 和 0.924。对两个验证样品 S1、S2 中的 Mn 和 Si 进行测量,预测相对误差分别为 21.252%、12.657% 和 11.631%、9.435%。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,受到基体效应的严重影响,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。

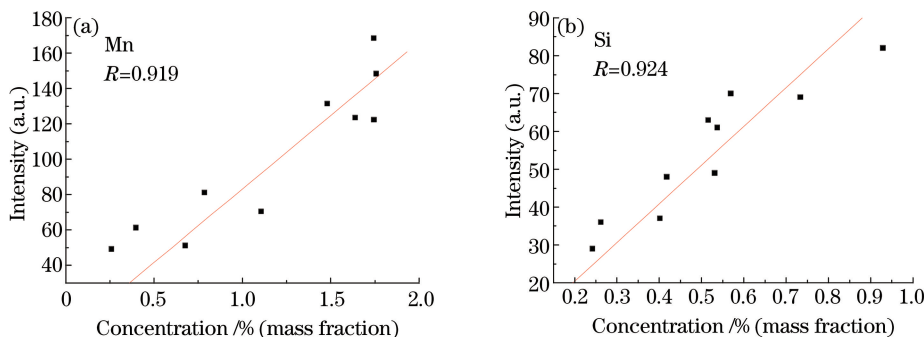


图 5 单变量定量分析方法的定标曲线

Fig. 5 Calibration curves with univariate quantitative method

4.2 多元非线性模型定标法

表 2 所示定标样品中,Fe、Cr、Ni 元素含量较高,变化较大,其他元素在所有样品中含量都较低,其特征谱线强度对待测元素谱线影响不明显,所以定量分析 Mn 和 Si 元素时,光谱信息中除了考虑 Mn 和 Si 谱线外,还要考虑 Fe、Cr、Ni 元素的光谱信息。

根据(1)式,结合内标 Fe 元素的方法,预测 Mn 和 Si 元素时,每个样品的分析元素和 Fe 元素的浓度数据和光谱数据均服从

$$c_{\text{Mn}}/c_{\text{Fe}} = b_{0,\text{Mn}} + b_{1,\text{Mn}} I_{\text{Mn}}/I_{\text{Fe}} + b_{2,\text{Mn}} I_{\text{Cr}}/I_{\text{Fe}} + b_{3,\text{Mn}} I_{\text{Ni}}/I_{\text{Fe}} + b_{4,\text{Mn}} (I_{\text{Mn}}/I_{\text{Fe}})^2 + b_{5,\text{Mn}} (I_{\text{Cr}}/I_{\text{Fe}})^2 + b_{6,\text{Mn}} (I_{\text{Ni}}/I_{\text{Fe}})^2 + e_{\text{Mn}}, \quad (11)$$

$$c_{\text{Si}}/c_{\text{Fe}} = b_{0,\text{Si}} + b_{1,\text{Si}} I_{\text{Si}}/I_{\text{Fe}} + b_{2,\text{Si}} I_{\text{Cr}}/I_{\text{Fe}} + b_{3,\text{Si}} I_{\text{Ni}}/I_{\text{Fe}} + b_{4,\text{Si}} (I_{\text{Si}}/I_{\text{Fe}})^2 + b_{5,\text{Si}} (I_{\text{Cr}}/I_{\text{Fe}})^2 + b_{6,\text{Si}} (I_{\text{Ni}}/I_{\text{Fe}})^2 + e_{\text{Si}}. \quad (12)$$

选用表 2 中 10 个定标样品的光谱数据构建(2)式所示的多元二次非线性模型。模型的输入为多条谱线的强度比,输出为 Mn 和 Si 元素的相对浓度,Fe 元素浓度已知,进而可用相对浓度乘以 Fe 元素的浓度,求

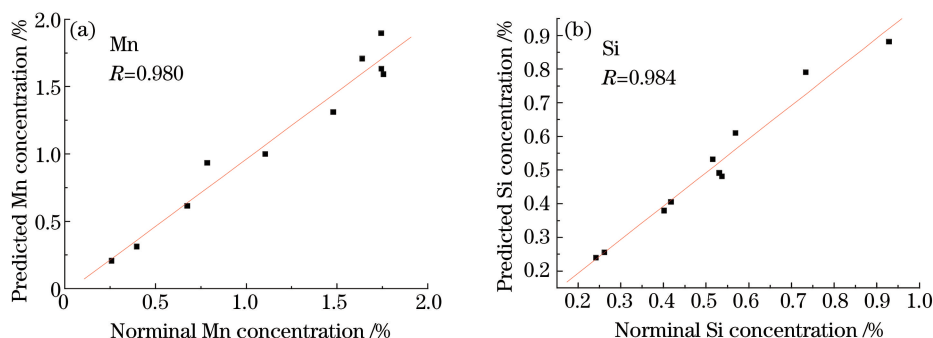


图 6 多元非线性模型的定标曲线

Fig. 6 Calibration curves with multivariate quadratic nonlinear function

出 Mn 和 Si 元素的预测浓度。定标曲线如图 6 所示,横坐标为实际元素浓度,纵坐标为预测元素浓度。可以看出,拟合曲线的线性相关系数 R 有较大提高,对验证样品 S1、S2 的 Mn 和 Si 元素的预测相对误差下降到 6.231%、5.437% 和 6.912%、6.315%。

4.3 改进的多元非线性模型定标法

根据实验得到的光谱数据,运用改进的多元非线性模型分析 Mn、Si、Fe、Cr、Ni 元素的光谱信息。根据(6)式,结合内标 Fe 元素的方法预测 Mn 和 Si 元素时,每个样品的分析元素和 Fe 元素的浓度数据和光谱数据都服从

$$c_{\text{Mn}}/c_{\text{Fe}} = b_{0,\text{Mn}} + b_{1,\text{Mn}} I_{\text{Mn}}/I_{\text{Fe}} + b_{2,\text{Mn}} I_{\text{Cr}}/I_{\text{Fe}} + b_{3,\text{Mn}} I_{\text{Ni}}/I_{\text{Fe}} + b_{4,\text{Mn}} (I_{\text{Mn}}/I_{\text{Fe}})^2 + b_{5,\text{Mn}} (I_{\text{Cr}}/I_{\text{Fe}})^2 + b_{6,\text{Mn}} (I_{\text{Ni}}/I_{\text{Fe}})^2 + b_{7,\text{Mn}} (I_{\text{Mn}}/I_{\text{Fe}})(I_{\text{Cr}}/I_{\text{Fe}}) + b_{8,\text{Mn}} (I_{\text{Mn}}/I_{\text{Fe}})(I_{\text{Ni}}/I_{\text{Fe}}) + e_{\text{Mn}}, \quad (13)$$

$$c_{\text{Si}}/c_{\text{Fe}} = b_{0,\text{Si}} + b_{1,\text{Si}} I_{\text{Si}}/I_{\text{Fe}} + b_{2,\text{Si}} I_{\text{Cr}}/I_{\text{Fe}} + b_{3,\text{Si}} I_{\text{Ni}}/I_{\text{Fe}} + b_{4,\text{Si}} (I_{\text{Si}}/I_{\text{Fe}})^2 + b_{5,\text{Si}} (I_{\text{Cr}}/I_{\text{Fe}})^2 + b_{6,\text{Si}} (I_{\text{Ni}}/I_{\text{Fe}})^2 + b_{7,\text{Si}} (I_{\text{Si}}/I_{\text{Fe}})(I_{\text{Cr}}/I_{\text{Fe}}) + b_{8,\text{Si}} (I_{\text{Si}}/I_{\text{Fe}})(I_{\text{Ni}}/I_{\text{Fe}}) + e_{\text{Si}}. \quad (14)$$

选用表 2 中 10 个定标样品的光谱数据来构建(7)式所示改进的多元二次非线性模型。该模型考虑了待测元素光谱强度与干扰元素光谱强度的交叉项对输出结果的影响。Mn 和 Si 元素的定标曲线如图 7 所示,横坐标为样品元素的实际浓度,纵坐标为预测的元素浓度。模型改进后,拟合曲线的线性相关系数有一定提高,验证样品 S1、S2 中 Mn 和 Si 元素的预测相对误差也分别下降到 5.510%、5.039% 和 6.125%、5.919%。

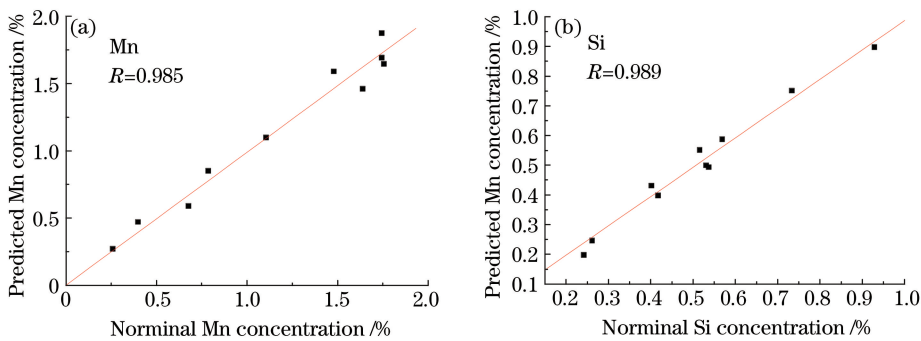


图 7 改进的多元非线性模型的定标曲线

Fig. 7 Calibration curves with improved multivariate quadratic nonlinear function

三种定标方法的定量分析结果如表 3 所示。通过对比可知,多元非线性回归定量分析方法明显优于传统的单变量定量分析方法,而经过改进后的多元非线性模型的分析性能得到了一定改善。

表 3 不同方法分析结果对比

Table 3 Quantitative results of three analysis methods

Method	Element	R	Relative error / %	
			S1	S2
Univariate quantitative method	Mn	0.919	21,252	12,657
	Si	0.924	11,631	9,435
Multivariate quantitative method	Mn	0.980	6.231	5.437
	Si	0.984	6.912	6.315
Improved multivariate quantitative method	Mn	0.985	5.510	5.039
	Si	0.989	6.125	5.919

5 结 论

基于 LIBS 技术,对多基体的钢液中 Mn 和 Si 浓度进行定量分析,比较了单变量分析方法、多元二次非线性模型和经过改进的多元二次非线性模型的分析结果,并用验证样品对分析方法进行评估。结果表明,多元二次非线性模型与单变量定标方法相比,能够更好地利用多元素的谱线信息,相比单谱线信息校正有一定优势。模型经过改进后,定量分析的精度得到了进一步提高。由于定标样品数量有限,导致构建的模型不够

准确,推测增加训练样本的数量时,会提高模型的准确性,更好地减小测量误差。

参 考 文 献

- 1 Wang Li, Xu Li, Zhou Yu, *et al.*. Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of Al element in AlCl_3 aqueous and mixed compound solutions[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(4): 0415003.
王 莉, 徐 丽, 周 彧, 等. AlCl_3 水溶液和混合溶液中 Al 元素的双脉冲激光诱导击穿光谱[J]. 中国激光, 2014, 41(4): 0415003.
- 2 Yang Youliang, Wang Peng, Ma Cuihong. Quantitative analysis of Mn element in liquid steel by LIBS based on particle swarm optimized support vector machine[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(7): 073004.
杨友良, 王 鹏, 马翠红. 基于粒子群优化支持向量机的 LIBS 钢液 Mn 元素定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(7): 073004.
- 3 Li Wenhong, Wu Zhixiang, Wang Ruiwen, *et al.*. Research on the measurement method of MgO content in cement by laser induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(6): 0615001.
李文宏, 武志翔, 王芮雯, 等. 水泥中 MgO 含量的激光诱导击穿光谱测量方法研究[J]. 中国激光, 2014, 41(6): 0615001.
- 4 Sun Lanxiang, Yu Haibin, Xin Yong, *et al.*. Quantitative analysis of Mn and Si of alloy steels by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2010, 30(12): 3186-3190.
孙兰香, 于海斌, 辛 勇, 等. 采用激光诱导击穿光谱技术测定合金钢中锰和硅的含量[J]. 光谱学与光谱分析, 2010, 30(12): 3186-3190.
- 5 Laville S, Sabsabi M, Doucet F R. Multi-elemental analysis of solidified mineral melt samples by laser-induced breakdown spectroscopy coupled with a linear multivariate calibration[J]. Spectrochimica Acta Part B, 2007, 62(12): 1557-1566.
- 6 Gu Yanhong, Li Ying, Tian Ye, *et al.*. Study on the multivariate quantitative analysis method for steel alloy elements using LIBS[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2014, 34(8): 2244-2249.
谷艳红, 李 颖, 田 野, 等. 基于 LIBS 技术的钢铁合金中元素多变量定量分析方法研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2014, 34(8): 2244-2249.
- 7 Li Ying. Quantitative analysis of metal elements using LIBS and its relevant impact factors [D]. Qingdao: Ocean University of China, 2011: 21-30.
李 颖. LIBS 在金属元素定量分析中的应用及其影响元素的研究[D]. 青岛: 中国海洋大学, 2011: 21-30.