

# 激光诱导击穿光谱结合竞争自适应重加权采样算法 对猪饲料中铜元素的定量分析

刘珊珊<sup>1,2</sup>, 张俊<sup>4</sup>, 林思寒<sup>1,2</sup>, 刘木华<sup>1,2,3</sup>, 黎静<sup>1,2,3</sup>, 潘作栋<sup>1</sup>

<sup>1</sup>江西农业大学工学院, 江西 南昌 330045;

<sup>2</sup>江西省现代农业装备重点实验室, 江西 南昌 330045;

<sup>3</sup>江西省果蔬采后处理关键技术与质量安全协同创新中心, 江西 南昌 330045;

<sup>4</sup>江西农业大学动物科学技术学院, 江西 南昌 330045

**摘要** 饲料中添加铜元素对猪生长速度的促进效果明显,因而铜元素在猪饲料中的超标情况非常普遍,但其带来的危害也非常严重。利用共线双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)技术对猪饲料中的铜元素进行快速定量分析,采用竞争自适应重加权采样(CARS)算法筛选出与猪饲料中铜元素相关的22个重要变量,压缩率为1.1%;基于筛选出来的22个重要波长变量,利用偏最小二乘(PLS)回归方法建立猪饲料中铜元素含量的预测模型,并对预测集猪饲料样品中的铜元素含量进行预测。结果表明:与全光谱-PLS模型相比,CARS-PLS模型具有更高的预测精度和预测能力,模型相关系数、交叉验证均方根误差、平均相对误差分别为0.978、19.25、5.59%。CARS算法可以有效地优化猪饲料中铜元素的激光诱导击穿光谱在线检测模型,并可以提高模型的预测精度。

**关键词** 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 猪饲料; 铜; 竞争自适应重加权采样算法

中图分类号 O657.38

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.023001

## Quantitative Analysis of Copper Element in Pig Feed Using Laser Induced Breakdown Spectroscopy Combined with CARS Algorithm

Liu Shanshan<sup>1,2</sup>, Zhang Jun<sup>4</sup>, Lin Sihan<sup>1,2</sup>, Liu Muhua<sup>1,2,3</sup>, Li Jing<sup>1,2,3</sup>, Pan Zuodong<sup>1</sup>

<sup>1</sup> School of Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045, China;

<sup>2</sup> Jiangxi Key Laboratory of Modern Agricultural Equipment, Nanchang, Jiangxi 330045, China;

<sup>3</sup> Collaborative Innovation Center of Postharvest Key Technology and Quality Safety of Fruits and Vegetables in Jiangxi Province, Nanchang, Jiangxi 330045, China;

<sup>4</sup> College of Animal Science and Technology, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045, China

**Abstract** Feed with copper can accelerate the growth of pigs significantly, so it is common to find feed with excess copper content, but excess copper brings serious consequences. Laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) technology is used to quantitatively analyze the copper in pig feed rapidly. Competitive adaptive reweighted sampling (CARS) algorithm screens 22 important wavelength variables which are associated with copper in pig feed with compression ratio of 1.1%. Finally, partial least squares (PLS) regression method is applied to establish the prediction model of copper content in pig feed based on the 22 important wavelength variables, and the copper content in prediction set pig feed samples is predicted. The results show that the CARS-PLS model has higher prediction accuracy and prediction ability than full spectrum-PLS model. The correlation coefficient, the root mean square error of cross validation and the relative error are 0.978, 19.25, 5.59%, respectively. CARS algorithm can effectively optimize the LIBS online detection model of copper in pig feed and improve the prediction accuracy.

收稿日期: 2017-07-10; 收到修改稿日期: 2017-09-01

基金项目: 江西省教育厅科学技术研究项目(GJJ160369)

作者简介: 刘珊珊(1992—),女,硕士研究生,主要从事农产品光谱检查技术方面的研究。E-mail: 592591823@qq.com

导师简介: 黎静(1978—),女,博士,副教授,主要从事农产品光谱检查技术方面的研究。

E-mail: lijing3815@163.com(通信联系人)

**Key words** spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; pig feed; copper; competitive adaptive reweighted sampling algorithm

**OCIS codes** 300.6365; 140.3440; 300.6210

## 1 引言

近年来,与畜禽饲养中微量元素的添加及其作用相关的报道较多,尤其是对铜元素的研究更为深入。铜是血、肝、脑等铜蛋白的组成部分,也是几种酶的必需成分,可保护细胞免受氧代谢的影响,保护细胞结构及其功能的完整性<sup>[1]</sup>。研究表明,高铜饲料能够促进仔猪的生长速度<sup>[2]</sup>,并可在一定程度上减少或避免其发生腹泻。在对猪饲料进行添加的过程中,不但要合理添加铜元素的剂量,还要考虑猪的营养需求和营养平衡,这样可以更好地发挥铜元素促进生长、提高饲料转化率并加强机体抗病能力的作用<sup>[3]</sup>。但是由于经济利益的驱使,饲料厂商或养殖户会在饲料中添加过量的铜元素,导致饲料的成本升高。此外,有研究表明,当猪饲料中硫酸铜的质量分数达到  $2.50 \times 10^{-4}$  时,会导致猪发生铜中毒现象,而且有 95% 以上的铜会随粪便排出体外,严重污染环境。畜禽饲喂铜超标的日粮后,其肝脏、肉等处的铜含量将远远超过食品卫生标准规定的含量,人类食用这些食品后,铜元素会在肝、肾、脑等组织中累积,危害健康<sup>[4]</sup>。

检测猪饲料中重金属元素含量的传统光谱方法主要有电感耦合等离子体-原子发射光谱法(ICP-AES)<sup>[5]</sup>、电感耦合等离子体-质谱分析法(ICP-MS)<sup>[6]</sup>、原子吸收光谱法(AAS)<sup>[7]</sup>、分光光度法<sup>[8]</sup>等。虽然这些化学方法具有检测限低、准确度高等优点,但样品预处理过程繁琐,需要采用化学试剂对样品进行消解处理,而且对操作人员的专业程度要求也较高,亦无法达到大批量、大范围的检测要求,检测过程引入的化学试剂易对样品造成污染。激光诱导击穿光谱(LIBS)定量分析检测技术是一种基于原子和离子的发射光谱分析技术,它利用高能脉冲激光聚焦到入射样品表面产生激光等离子体,然后再对等离子体中的原子和离子发射光谱进行定性和定量分析<sup>[9-11]</sup>。该技术具有实时在线检测、样品制备比较简单、检测基体形态多样等优点,目前已广泛应用于食品检测<sup>[12-13]</sup>、空间探测<sup>[14]</sup>、工业控制<sup>[15]</sup>和冶金分析<sup>[16]</sup>等领域。

激光诱导击穿光谱能够反映被测物的基本特征信息,但原始激光诱导击穿光谱数据中包含有大量

的数据点,其中有许多无用的、不相关的信息,这些信息会降低光谱模型的预测性能,因此建模时往往要通过去除噪音或干扰的方法来优选有效信息<sup>[17]</sup>。基于模型集群分析的竞争自适应重加权采样(CARS)算法相较于其他波长变量筛选算法具有一定的优越性<sup>[18]</sup>。目前,采用 CARS 算法结合激光诱导击穿光谱对样品中元素进行分析的研究报道较少。李江波等<sup>[19]</sup>利用近红外高光谱技术结合竞争自适应重加权法-偏最小二乘(CARS-PLS)模型对鸭梨可溶性固形物的含量进行了定量预测,CARS 算法不仅可以去除原始光谱数据中的无信息变量,而且能够对共线性的变量进行压缩去除,能够有效地对高光谱数据变量进行选择;刘燕德等<sup>[20]</sup>基于 CARS 算法对脐橙可溶性固形物进行了近红外在线检测,光谱经过预处理后,分别应用向后区间偏最小二乘法(BiPLS)、遗传算法(GA)和 CARS 算法筛选特征变量,结果发现采用 CARS 算法筛选的特征变量建立的偏最小二乘(PLS)模型的预测结果最优。基于此,本研究拟采用共线双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)结合 CARS 算法优选猪饲料样品激光诱导击穿光谱的特征波长变量,以提高模型的稳定性和预测的准确性,进一步丰富激光诱导击穿光谱在猪饲料定量分析领域的应用。

## 2 材料与方法

### 2.1 样品制备

试验所用饲料均是按照生长肥育猪饲料配方配制而成的,饲料原料用粉碎机粉碎后按比例配重称量后再均匀混合。用精密电子天平称取一定量的纯无水硫酸铜(纯度不低于 99.0%),将其与 50 mL 超纯水配制 19 组浓度不同的硫酸铜溶液;然后将自制饲料与硫酸铜溶液置于 120 mm 培养皿中搅拌均匀,静置 30 min 后将 19 组培养皿样品放入冷冻干燥机(SCIENTZ-50F 型)中,干燥后制成干燥饲料。采用湿法消解法<sup>[21]</sup>中的化学前处理对每组干燥后的饲料粉末样品进行处理,再采用原子吸收光谱(AAS)法对消解液进行检测,得到各饲料样品中 Cu 元素的真实含量,如表 1 所示。然后在每组浓度的饲料中分别称取 3 份质量为 4 g 的干燥饲料,再用手动压片机将其压制成直径为 30 mm 的圆饼状,每

表1 猪饲料样品 Cu 元素的真实含量

Table 1 True content of copper element in pig feed samples

Sample	Mass fraction / $10^{-6}$
1	8.61
2	28.97
3	38.96
4	85.24
5	89.15
6	153.00
7	167.72
8	173.29
9	192.45
10	202.22
11	206.13
12	220.03
13	255.55
14	305.30
15	359.27
16	368.75
17	424.59
18	433.53
19	477.04

组浓度各压制 3 个样品,共 57 个样品。

## 2.2 试验装置及光谱检测

试验所用激光诱导击穿光谱系统示意图如图 1 所示。整个试验光路过程为固体 Nd:YAG 激光器 (Vlite200 型,输出波长为 1064 nm) 发射脉冲激光,激光通过 45° 反射镜改变方向,激光经由焦距为 100 mm 的平凸透镜聚焦到样品表面产生等离子体,发射出来的等离子体经平凸透镜形成平行光,再经带孔反射镜使光路水平入射到平凸透镜上,之后聚焦到光纤探头上,双通道光谱仪通过光纤收集光谱信号,光谱信号最终显示在计算机上,以 DG645 数字延迟发生器作为激光器与光谱仪的精确外触发信号装置。为了防止样品被局部灼伤,将样品放在

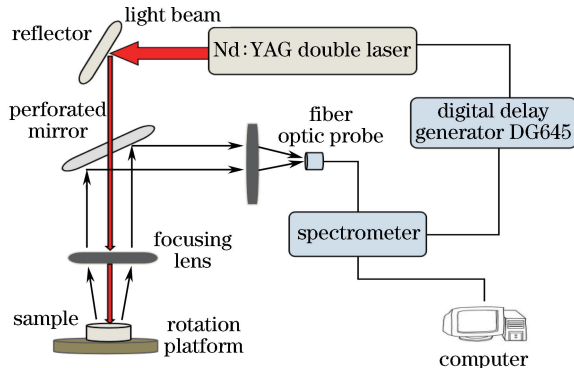
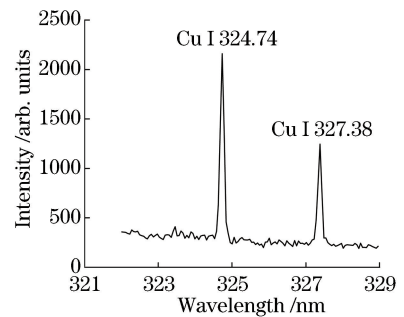


图1 激光诱导击穿光谱系统示意图

Fig. 1 Schematic of LIBS system

SC300 二维旋转平台上,旋转平台带动样品转动。采集激光诱导击穿光谱时,每个样品分别选择 3 个位置进行激光检测,每个位置上采集 100 个点。为了获得更好的检测效果,试验前对激光脉冲延迟、采集延迟、激光能量等关键参数进行优化,优化后的最佳试验条件为:激光脉冲延迟 450 ns,激光采集延迟时间 1.28  $\mu$ s,激光 A 的能量 157.77 mJ,激光 B 的能量 196.87 mJ。

图 2 为铜元素质量分数为  $4.2459 \times 10^{-4}$  的猪饲料样品在 322~329 nm 波长范围内的激光诱导击穿光谱谱线信息。可以看出:明显的 Cu 元素的特征谱线为 324.74 nm 和 327.38 nm,且 Cu I 324.74 nm 波长处的相对发射强度较大,将其作为 Cu 元素的特征分析谱线。

图2 铜质量分数为  $4.2459 \times 10^{-4}$  的猪饲料样品在 322~329 nm 波段内的激光诱导击穿光谱图Fig. 2 LIBS spectrum of pig feed samples with copper mass fraction of  $4.2459 \times 10^{-4}$  in 322-329 nm band

## 2.3 数据处理与分析

CARS 算法是近年来提出的一种变量选择方法。该算法是依据达尔文进化理论中“适者生存,不适者淘汰”的原则提出的。该算法将每一个波长视为一个独立的个体,对不适应的个体进行剔除,选择保留适应的关键个体。在选择变量的过程中,通过自适应重加权采样技术对 PLS 建模中回归系数绝对值较大的波长变量进行筛选,与此同时去除回归系数绝对值小的波长变量,进行数次重复筛选后,可以获得包含多个波长变量的子集<sup>[22-23]</sup>。

采用 CARS 变量选择方法对猪饲料光谱的波长变量进行筛选,选择与猪饲料中铜元素相关的特征波长变量。CARS 算法提取的最优变量数由蒙特卡罗交叉验证方法选择,CARS 算法参数的最大主成分数为 8,蒙特卡罗运算的样本数为 50,交互验证的样本数为 5,运算次数为 50,利用 PLS 交叉验证建模,获得交叉验证均方根误差 (RMSECV) 最小的优选变量子集。CARS 变量选择方法通过

MATLAB R2014a 软件完成<sup>[24]</sup>。

## 2.4 PLS 建模

采用 CARS 算法筛选出与猪饲料中铜元素相关的重要波长变量后,对筛选出的重要波长变量采用 PLS 方法建立猪饲料中铜元素的预测模型,最后对预测集猪饲料样品中的铜元素含量进行预测,并将其与采用全光谱建立的 PLS 模型的预测结果进行对比。

## 3 结果与讨论

### 3.1 CARS 变量优选

采用 CARS 算法对猪饲料样品的激光诱导击穿光谱进行变量优选,结果如图 3 所示。原光谱数据波段范围为 206.29~331.41 nm,有 2048 个波长变量,比较每个采样次数的 RMSECV 值,直至找到 RMSECV 最小值所包含的最优变量子集。图 3(a)为波长变量筛选过程中被选中的波长数量的变化趋势。剔除波长变量的速度随着运行次数的增长而减

缓,当运行次数较少时,淘汰变量的速度非常快,当运行次数为 5 时,保留下来的波长变量只有原来的 20%,表现出了 CARS 算法粗选变量的过程;当运行次数大于 5 后,波长变量在每次运行中被剔除的速度愈来愈慢,数量愈来愈少,体现了 CARS 算法对变量精选的过程。图 3(b)为波长变量筛选过程中 RMSECV 的变化趋势,在前 33 次的运行中, RMSECV 随运行次数的增加而逐渐减小,在运行 33 次后逐渐增大,虽然运行 35 次后 RMSECV 值略有变小的趋势,但是在运行第 33 次时的 RMSECV 值最小。由此可知,在运行第 33 次时,基本上已经将与饲料中铜元素含量没有关系的波长变量剔除了,之后的运行过程有可能是在淘汰比较重要的相关波长变量,因此导致 RMSECV 值增大。图 3(c)为波长变量筛选过程中各波长变量回归系数的变化趋势,“\*”对应的 RMSECV 值最小,即第 33 次采样。根据 RMSECV 最小的选择原则,确定重要的波长变量个数为 22 个。

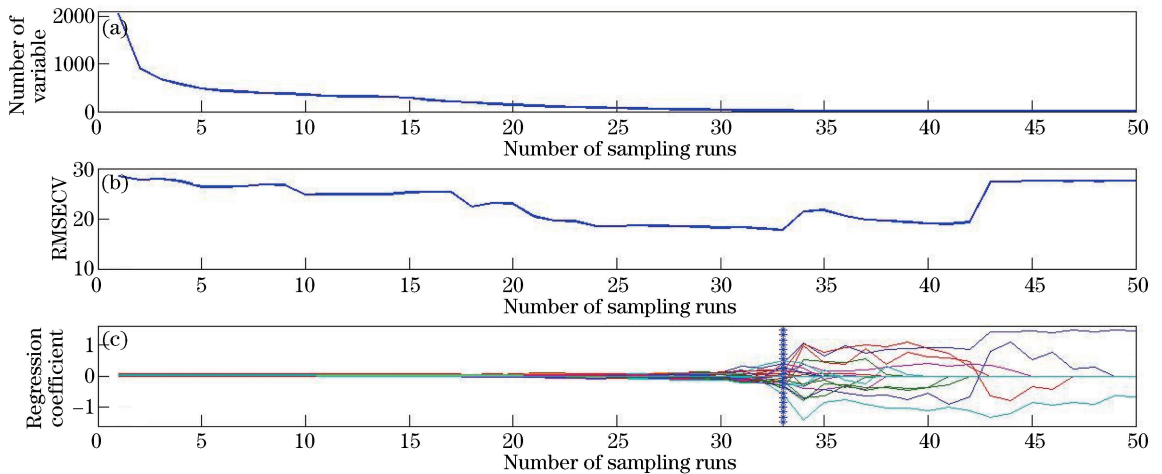


图 3 猪饲料的 CARS 变量优选图。

(a) 波长数量的变化趋势图; (b) RMSECV 的变化趋势图; (c) 波长变量回归系数的变化趋势图

Fig. 3 CARS variable preference diagrams of pig feed. (a) Trend chart of wavelength number; (b) trend chart of RMSECV; (c) trend chart of wavelength variable regression coefficient

### 3.2 PLS 建模及模型验证

图 4 为全光谱-PLS 模型的预测结果。由图 4 可知:建模集样品中 Cu 元素含量的预测值与真实值之间的相关系数  $R^2$  为 0.9676,预测集样品中 Cu 元素含量的预测值与真实值之间的相关系数  $R^2$  为 0.9533。

为了实现定量检测饲料中 Cu 元素的含量,采用 CARS-PLS 建立模型,并对试验结果进行定量分析。图 5(a)为建模集样品中 Cu 元素含量的真实值和预测值之间的相关曲线,图 5(b)为模型对预测集

样品中铜元素含量的预测。由图 5 可知:该模型的预测结果较好,建模集样品中 Cu 元素含量预测值与真实值之间的相关系数  $R^2$  为 0.978;预测集样品中 Cu 元素含量的预测值与真实值之间的相关系数  $R^2$  为 0.9932。

将 CARS 算法选择的波长变量采用 PLS 交叉验证建模,并与全光谱 PLS 交叉验证结果进行比较。由表 2 可知,CARS 变量选择方法的 RMSECV 值较小,波长变量个数减少为 22 个。

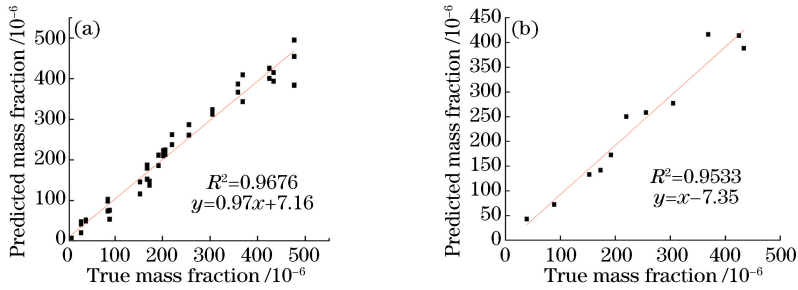


图4 全光谱-PLS模型预测结果。(a)建模集;(b)预测集

Fig. 4 Predicted results of all optical spectrum-PLS model. (a) Modeling set; (b) prediction set

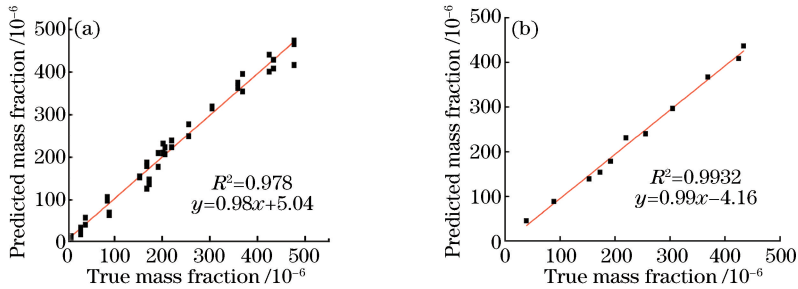


图5 CARS-PLS模型预测结果。(a)建模集;(b)预测集

Fig. 5 Predicted results of CARS-PLS model. (a) Modeling set; (b) prediction set

表2 全光谱及CARS变量选择方法的PLS交叉验证建模结果

Table 2 Modeling results of all optical spectrum-PLS model and CARS-PLS model

Modeling method	Variable number	Modeling set		Prediction set	
		$R^2$	RMSECV	$R^2$	Average relative error / %
All optical spectrum-PLS	2048	0.9676	24.51	0.9533	10.86
CARS-PLS	22	0.978	19.25	0.9932	5.59

表3列出了预测集11个饲料样品中Cu元素的真实含量、模型预测含量和平均相对误差,其中平均相对误差表示预测值偏离真实值的大小。11个预测集样品中Cu元素含量的平均相对误差为5.59%。

采用CARS算法筛选出了与猪饲料中铜元素相关的22个重要波长变量,它们分别为209.73, 211.51, 218.88, 219.15, 224.61, 247.38, 256.49, 260.49, 260.87, 261.244, 263.13, 270.30, 272.15, 282.98, 286.45, 298.14, 303.13, 312.02, 324.74, 327.28, 327.38, 330.11 nm。结合激光诱导击穿光谱和美国国家原子光谱标准与技术(NIST)数据库可知,上述变量包含了Cu的特征谱线(324.74 nm和327.38 nm),另外还有一些常见的微量元素。如:218.88 nm和224.61 nm是铁的谱线,211.51 nm是钠的谱线,256.49 nm是镁的谱线。可以看出,CARS主要优选出的是与Cu元素相关的特征波长以及同种类金属元素Na、Fe和Mg的特征波长,说明了CARS变量筛选方法的有效性。与波长变量建模相比,CARS-PLS模型能够有效去除

无相关性波长变量对模型的干扰,提高了模型的相关系数,模型变量数是全波长变量的1.1%,变量数大幅降低,预测值和真实值之间具有较好的吻合性,降低了样品预测的平均相对误差,建立的模型质量较好,具有较高的预测精度。

表3 预测集PLS模型饲料样品中Cu元素的预测含量与真实含量

Table 3 Predicted content and true content of Cu element in pig feed samples in prediction set PLS model

Sample	True mass fraction / $10^{-6}$	Predicted mass fraction / $10^{-6}$	Average relative error / %
1	38.960	44.80	14.87
2	89.150	88.52	0.54
3	153.000	138.93	9.19
4	173.290	153.91	11.03
5	192.450	178.57	7.00
6	220.037	231.04	5.02
7	256.550	240.00	6.25
8	368.750	367.30	0.46
9	305.300	296.66	2.73
10	424.590	408.90	3.79
11	433.520	436.73	0.63

## 4 结 论

将激光诱导击穿光谱结合 CARS 变量选择方法应用于猪饲料中铜元素含量的预测,结果表明,采用 CARS 算法获得的关键变量所建立的 PLS 模型质量较高,模型参数  $R^2$ 、RMSECV、平均相对误差分别达到了 0.978、19.25%、5.59%。试验结果表明,CARS 变量选择方法可以较好地优化预测模型和提高模型预测的准确度。基于 LIBS 光谱数据用 CARS-PLS 方法建模,模型的定量分析结果与标准值的相对误差较小,获得了满意的预测精度。

### 参 考 文 献

- [1] Jia Y, Deng S J, Liu X, *et al.* On pharmacokinetics of copper in injection of trace elements to pigs [J]. Journal of Southwestern Normal University (Natural Science Edition), 2013, 38(6): 75-80.  
贾艳, 邓世金, 刘曦, 等. 畜禽用复方微量元素注射液中铜元素在猪体内的药物动力学研究 [J]. 西南师范大学学报(自然科学版), 2013, 38(6): 75-80.
- [2] van der A P, 金立志. 猪配合饲料中铜和锌的需要量的最新研究进展 [J]. 饲料工业, 2013, 34(12): 1-5.
- [3] 马发顺, 成飞飞. 铜元素在养猪生产中的应用 [J]. 江西饲料, 2016(4): 8-11.
- [4] 柏云江. 铜锌砷等过量对饲料安全的影响及对策 [J]. 现代畜牧兽医, 2010(3): 55-57.
- [5] Ye S M, Li H Y, Chen H Y, *et al.* Determination of calcium, copper, iron, magnesium, manganese, potassium, sodium and zinc in formula feed by inductively coupled plasma-atomic emission spectrometry [J]. Cereal & Feed Industry, 2015 (10): 62-64.  
叶少媚, 李浩洋, 陈海莹, 等. 电感耦合等离子体发射光谱法测定配合饲料中钙、铜、铁、镁、锰、钾、钠和锌含量的方法研究 [J]. 粮食与饲料工业, 2015(10): 62-64.
- [6] Wang P L, Su X O, Gao S, *et al.* Study on the method of using ICP-MS to determine microelements in the animal feed [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2007, 27(9): 1841-1844.  
王培龙, 苏晓鸥, 高生, 等. 应用电感耦合等离子体光谱测定饲料中的微量元素的研究 [J]. 光谱学与光谱分析, 2007, 27(9): 1841-1844.
- [7] 梁兆斌, 韦衢. 微波消解-原子吸收法测定饲料中 Pb、Cd、Cu、Zn 含量 [J]. 畜牧兽医科技信息, 2015 (9): 32-34.
- [8] Liao F, Li Y. A research on determining copper in feed additive premix with spectrophotometry [J]. Sichuan Animal and Veterinary Sciences, 2001, 28 (3): 19-20.  
廖峰, 李云. 分光光度法测定饲料添加剂中的铜含量 [J]. 四川畜牧兽医, 2001, 28(3): 19-20.
- [9] Hahn D W, Omenetto N. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)-part I: Review of basic diagnostics and plasma-particle interactions: Still-challenging issues within the analytical plasma community [J]. Applied Spectroscopy, 2010, 64 (12): 335-366.
- [10] Hahn D W, Omenetto N. Laser-induced breakdown spectroscopy(LIBS)-part II: Review of instrumental and methodological approaches to material analysis and applications to different fields [J]. Applied Spectroscopy, 2012, 66(4): 347-419.
- [11] Shen G H, Li H C, Shi Y H. Progress of laser induced breakdown spectroscopy [J]. Metallurgical Analysis, 2016, 36(5): 16-25.  
沈桂华, 李华昌, 史烨弘. 激光诱导击穿光谱发展现状 [J]. 冶金分析, 2016, 36(5): 16-25.
- [12] Yang H, Huang L, Liu M H, *et al.* Detection of heavy metal Cd in navel orange by LIBS and MWPLS [J]. Laser and Optoelectronics Progress, 2017, 54 (8): 083002.  
杨晖, 黄林, 刘木华, 等. LIBS 结合 MWPLS 法对脐橙中重金属 Cd 的检测研究 [J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54(8): 083002.
- [13] Wang C H, Huang L, Liu M H, *et al.* Determination of heavy metal chromium in rice husk by LIBS couple with SiPLS [J]. Laser and Optoelectronics Progress, 2016, 53(11): 113001.  
王彩虹, 黄林, 刘木华, 等. 基于 SiPLS 模型的稻壳中重金属铬 LIBS 检测 [J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(11): 113001.
- [14] Min Q, Su M G, Cao S Q, *et al.* Investigation of radiation dynamic properties in laser-produced silicon plasma [J]. Scientia Sinica: Physica, Mechanica and Astronomica, 2016, 46(8): 083011.  
敏琦, 苏茂根, 曹世权, 等. 激光产生的硅等离子体辐射动力学特性研究 [J]. 中国科学: 物理学 力学 天文学, 2016, 46(8): 083011.
- [15] Li Y F, Zhang L, Gong Y, *et al.* Development of laser on-line cement raw material analysis equipment [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36 (5): 1494-1499.  
李郁芳, 张雷, 弓瑶, 等. 水泥生料品质激光在线检测设备研制 [J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(5): 1494-1499.

- [16] Yang Y L, Wang P, Ma C H. Quantitative analysis of liquid steel component by LIBS steel based on improved multivariate nonlinear model[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(5): 053002.  
杨友良, 王鹏, 马翠红. 基于改进多元非线性模型的 LIBS 钢液成分定量分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(5): 053002.
- [17] Ma S S, Ma Q L, Han L J, *et al.* Modelling of calcium content in manure using laser-induced breakdown spectroscopy and genetic algorithm combined with partial least squares[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2017, 37(5): 1530-1534.  
马双双, 马秋林, 韩鲁佳, 等. 基于 LIBS 和遗传算法的畜禽粪便中钙含量研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2017, 37(5): 1530-1534.
- [18] Li H D. Fundamental problems of generalized grey analytical system and their research of model population analysis [D]. Changsha: Central South University, 2012.  
李洪东. 广义灰色分析体系建模的基本问题及其模型集群分析研究[D]. 长沙: 中南大学, 2012.
- [19] Li J B, Peng Y K, Chen L P, *et al.* Near-infrared hyperspectral imaging combined with CARS algorithm to quantitatively determine soluble solids content in "Ya" pear[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(5): 1264-1269.  
李江波, 彭彦昆, 陈立平, 等. 近红外高光谱图像结合 CARS 算法对鸭梨 SSC 含量定量测定[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(5): 1264-1269.
- [20] Liu Y D, Shi Y, Cai L J, *et al.* On-line NIR detection model optimization of soluble solids content in navel orange based on CARS[J]. *Transactions of the Chinese Society for Agricultural Machinery*, 2013, 44(9): 138-144.  
刘燕德, 施宇, 蔡丽君, 等. 基于 CARS 算法的脐橙可溶性固形物近红外在线检测[J]. *农业机械学报*, 2013, 44(9): 138-144.
- [21] 动物饲料中钙、铜、铁、锰、钾、钠和锌含量的测定原子吸收光谱法: GB/T 13885—2003[S]. 北京: 中国标准出版社, 2004.
- [22] Xiao H B, Zhao J H, Yuan H C, *et al.* Determination of tetracycline content in pork by synchronous fluorescence spectroscopy with CARS method[J]. *Optics and Precision Engineering*, 2013, 21(10): 2513-2519.  
肖海斌, 赵进辉, 袁海超, 等. 同步荧光光谱结合 CARS 变量优选预测猪肉中四环素残留含量[J]. *光学精密工程*, 2013, 21(10): 2513-2519.
- [23] Sun T, Xu W L, Lin J L, *et al.* Determination of soluble solids content in navel oranges by Vis/NIR diffuse transmission spectra combined with CARS method [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(12): 3229-3233.  
孙通, 许文丽, 林金龙, 等. 可见/近红外漫透射光谱结合 CARS 变量优选预测脐橙可溶性固形物[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(12): 3229-3233.
- [24] Yu L, Zhu Y X, Hong Y S, *et al.* Determination of soil moisture content by hyperspectral technology with CARS algorithm [J]. *Transactions of the Chinese Society of Agricultural Engineering*, 2016, 32(22): 138-145.  
于雷, 朱亚星, 洪永胜, 等. 高光谱技术结合 CARS 算法预测土壤水分含量[J]. *农业工程学报*, 2016, 32(22): 138-145.