

改进粒子群算法优化 SVR 的 LIBS 钢液元素定量分析

杨友良, 王禄*, 马翠红

华北理工大学电气工程学院, 河北 唐山 063210

摘要 通过激光诱导击穿光谱(LIBS)对钢液表面的不同位置进行激发检测,对得到的光谱数据进行归一化预处理。通过主成分分析法筛选出 4 个代表性因素,将得到的 4 个因素作为输入信息,针对钢液中 Mn、Ni、Cr 和 Si 四种元素,训练并建立定标模型。利用 Cat-fish 粒子群(PSO)算法选出最优参数值,最后用测试集来验证模型的预测效果。实验结果表明:Cat-fish PSO-支持向量回归(SVR)的决定系数 R^2 大于 0.95,相对标准偏差 R_{SD} 均值为 3.53%,均方根误差 R_{MSE} 在 1.5% 以内;所提模型优于普通 SVR 预测模型,能够快速精确检测出元素含量。该研究为 LIBS 在线准确定量分析钢液元素提供了借鉴性较高的优化算法。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; Cat-fish 粒子群; 支持向量回归预测; 定量分析

中图分类号 TN247

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP57.053002

Quantitative Analysis of Liquid Steel Element in LIBS Using SVR Improved by Particle Swarm Optimization

Yang Youliang, Wang Lu*, Ma Cuihong

College of Electrical Engineering, North China University of Science and Technology, Tangshan, Hebei 063210, China

Abstract The laser induced breakdown spectrum (LIBS) is used to excite and detect the different positions at liquid steel surface, and normalization pretreatment is performed for the spectral data. The four representative factors are screened out by principal component analysis and used as input information. Aiming at the four elements of Mn, Ni, Cr, and Si in liquid steel, the calibration model is trained and established, and the optimal parameter value is selected by Cat-fish particle swarm optimization (PSO) algorithm. Finally, the test set is used for verifying the prediction effect of the model. The experimental results show that the determination coefficient R^2 of Cat-fish PSO-support vector regression (SVR) is greater than 0.95, the mean value of relative standard deviation R_{SD} is 3.53%, and the root-mean-square error R_{MSE} can be controlled within 1.5%. The proposed model is superior to the ordinary SVR prediction model, and it can detect the element content quickly and accurately. This study provides an optimization algorithm for the on-line and accurate quantitative analysis of liquid steel elements by LIBS, which has high reference value.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; Cat-fish particle swarm optimization; support vector regression prediction; quantitative analysis

OCIS codes 300.2140; 020.1335; 300.6210

1 引言

钢铁作为重要的建筑材料,其元素含量直接影响钢材的性能。在钢材冶炼中需将铁矿石、焦炭和助燃剂等从炉顶加入,待温度达到 1300~1500 °C 时,物料熔化为液相,将漂浮在铁水上的熔渣通过排

渣口排出,再利用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术检测钢液中的各元素含量,实现对钢液各元素的在线检测和控制。该过程既有利于生产过程的调整以保证生产质量,又有利于提高生产效率。LIBS 是一种通过探测激光诱导等离子体特征光谱、由分析线的位置及信号强度获取物质成分和含量的物质成分快

收稿日期: 2019-07-08; 修回日期: 2019-08-12; 录用日期: 2019-08-28

基金项目: 国家自然科学基金(61171058)

* E-mail: 1099209804@qq.com

速分析技术^[1-2]。LIBS 分析无需预先制样,具有在线快速、远程非接触、多元素同时测量分析的优势,近年来在工业冶金、材料分析和生物医学等诸多领域展现了突出的研究价值和广阔的应用前景^[3-6]。

经过近 20 年的发展,多种 LIBS 设备结合分析算法可实现对固、液、气等物质的检测,在对钢液成分分析方面,国内外研究者进行了很多方面的研究。Clegg 等^[7]利用最小二乘法(PLS)对 18 种不同的类火星岩石样品进行了分类与分析,这为火星漫游者探测岩石的 LIBS 装置打下了坚实的基础。杨友良等^[8]建立了基于粒子群算法优化的支持向量机(SVM)模型,经主成分降维后得到均方根误差(R_{MSE})为 0.599%,相对标准偏差(R_{SD})为 8.26%,该模型的分析性能较传统的定标方法有一定提高。谷艳红等^[9]利用支持向量机定量分析土壤中的 Cr 元素含量,在训练集上得到的拟合相关系数为 0.998,在测试集上得到的预测相对误差均在 2.57% 以内;该方法优于多元线性回归分析法,有效提高了定量分析的稳定性和精度。

为了在线准确监控钢液中各种元素的含量,需将漂浮在钢液上的熔渣排出,再利用 LIBS 技术精准检测钢液各元素含量。本文应用主成分分析法筛选出 4 种代表性因素。针对钢液中 Mn、Ni、Cr 和 Si 四种元素,利用随机抽取的光谱数据训练并建立定标模型;针对模型参数,利用 Cat-fish 粒子群优化(PSO)算法选出最优值参数,构建支持向量回归(SVR)预测模型。为验证模型的有效性,选用普通 SVR 预测作为对比模型,以检验其适用性和有效性。

2 实验系统

本实验在大气环境下进行,用于实验的 LIBS 系统结构如图 1 所示。实验采用德国 INNOLAS 的 Nd:YAG 激光器,脉冲能量为 10~400 mJ,可依靠衰减片调整激光能量,脉冲宽度为 5 ns,波长为 1064 nm,重复频率为 10 Hz。光谱仪为海洋光学公司的 HR2000+ 型光谱仪,其光学分辨率为 0.1 nm,测量波长范围为 200~1100 nm。会聚激光能量的凸透镜焦距为 150 mm。

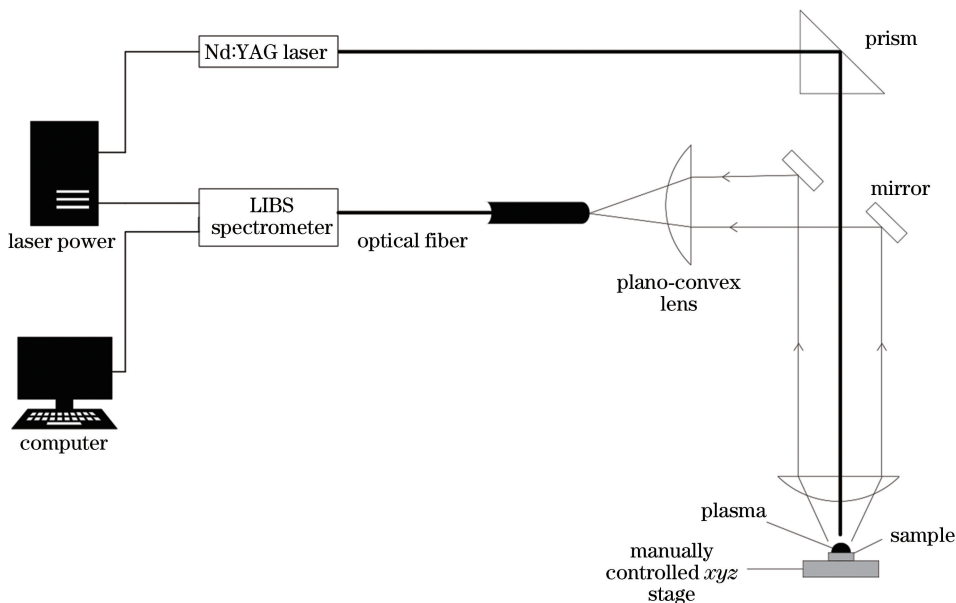


图 1 LIBS 实验平台

Fig. 1 LIBS experimental platform

实验样品为国家标准合金样品,表 1 列出了编号及其组成元素含量。实验中为了检测熔融的钢液样品,需用中频炉对合金钢进行加热熔化,待合金熔化后再将漂浮在钢液上的熔渣排出。将实验关键参数即激光脉冲能量设置为 110 mJ,CCD 延时和门宽分别设置为 0.8 μ s 和 1 ms,由激光器发出的激光脉冲垂直入射到钢液表面,产生等离子体。为避免激光到达样品前将空气击穿,将透镜

固定在距样品表面上方 135 mm 处,通过二维位移台选取样品表面不同的位置,用能量为 75 mJ 的激光脉冲激发直到将表面杂质剔除为止,然后再用能量为 110 mJ 的激光脉冲激发 100 次,通过光纤采集光谱测量数据并将其传送至光谱仪进行分光,取平均值作为一次测量结果。图 2 为坩埚内熔融钢液照片。图 3 为 ERM284-2D 钢样的 LIBS 光谱图。

表 1 钢样组成元素含量
Table 1 Element composition of steel samples

Sample	Fe	Mn	Ni	Cr	Si	Cu	Co	P	S
ERM281-1	70.329	9.370	0.258	0.176	1.929	0.048	0.023	0.012	0.016
ERM282-1	67.150	10.860	0.475	1.109	0.734	0.086	0	0.019	0.004
ERM279-2	75.786	10.603	0.786	2.107	1.516	0.088	0	0	0
ERM284-2D	67.496	10.720	1.744	0.183	2.537	0.020	0.053	0.026	0.024
ERM287-1D	67.439	10.350	1.480	3.203	1.569	0.016	0.148	0.027	0.001
ERM289-1D	55.238	24.680	1.106	0.000	4.531	0.049	0.065	0.012	0.003
ERM292-1D	68.927	10.090	0.976	2.139	2.402	0.037	0.026	0.018	0.006
ERM295-1D	48.360	24.400	0.397	1.481	4.418	0.017	0.045	0.017	0.001
ERM296-1D	82.020	5.790	0.545	0.149	1.242	0.117	0.021	0.018	0.003
ERM298-1D	63.380	7.056	0.316	3.201	4.262	0.016	0.055	0.020	0.001



图 2 熔融钢液样品

Fig. 2 Liquid steel sample

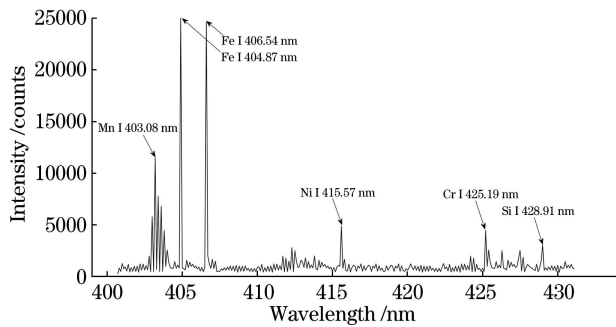


图 3 ERM284-2D 的 LIBS 光谱

Fig. 3 LIBS spectrum of ERM284-2D

3 理论背景

3.1 数据预处理

1) 数据归一化

由于钢液中 Fe 元素含量最高,在同一钢样中 Fe 元素含量的变化很小,可以忽略不计,待测元素含量少而多种影响因素会引起特征光谱的波动,增

大了待测元素含量检测误差,因此,需要对特征谱线强度波动进行归一化处理。在 400~430 nm 光谱区间内 10 种钢样 Fe 元素在 404.873 nm 和 406.536 nm 附近的两条特征线最明显,将两条特征线强度均值作为内标强度进行归一化,可以在一定程度上减小光谱信号波动带来的影响。在同一样本的第 i 组测量中,设归一化处理后的光谱强度、原始光谱强度和 Fe 元素平均光谱强度的特征线数据分别为 X_i 、 x_i 和 \bar{x}_i ,则有

$$X_i = \frac{x_i}{\bar{x}_i}. \quad (1)$$

2) 主成分提取

影响光谱数据的因素太多,若将全部光谱数据作为输入,会给模型的建立带来诸多干扰,不能达到理想的训练效果。针对影响光谱数据的因素,本文应用主成分分析法(PCA)对全部数据信息进行降维,该方法适合这种因素关联度比较高的情况,在不失真的前提下,筛选出代表整个因素集性质的少数因素。

设有 n 个样本 z_1, z_2, \dots, z_n , 每个样本有 m 个属性,现将 m 个属性映射减少到 k 个。

初始矩阵标准化:

$$a_{ij} = \frac{z_{ij} - \bar{z}_j}{s_j}, \quad (2)$$

式中: $i=1, 2, \dots, n; j=1, 2, \dots, m; z_{ij}$ 为数据集中

第 i 个样本的第 j 个属性; $\bar{z}_j = \frac{\sum_{i=1}^n z_{ij}}{n}$; $s_j =$

$$\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (z_{ij} - \bar{z}_j)^2}{n-1}}$$
 为标准差。

标准化矩阵的相关矩阵 \mathbf{R} 为

$$\mathbf{R} = [r_{ij}]_{m \times m}, \quad (3)$$

式中: $r_{ij} = \sum_{k=1}^n A_{kj} \cdot \frac{A_{kj}}{n-1}$; A_{kj} 为映射后第 j 个属性的标准化矩阵元素。

累计贡献率 M 为

$$M = \frac{\sum_{j=1}^k \lambda_j}{\sum_{i=1}^m \lambda_i}, \quad (4)$$

式中: λ_i, λ_j 为特征值。

3.2 支持向量回归

支持向量回归是以统计学理论为基础,依照有限样本信息,确保在学习和泛化能力良好的条件下,将输入信息非线性转换到高维空间的决策函数,从而实现线性回归,以达到最理想的学习效果^[10]。SVR 预测在解决小样本的“维数灾难”问题中相较于其他机器学习算法有明显的优势^[11]。本文所使用的 SVR 目标函数为^[12]

$$C_{\text{SVR}} = \sum_{i' \in M_{\text{SV}}} \alpha_{i'} \cdot k_{\text{libS}}(\mathbf{I}_{i'}, \mathbf{I}) + b, \quad (5)$$

式中: M_{SV} 为支持向量集; $\alpha_{i'}$ 为拉格朗日乘子; i' 为第 i 组实验数据; $\mathbf{I}_{i'}$ 为支持向量; \mathbf{I} 为输入向量; b 为常数; k_{libS} 为径向基函数,可表示为^[12]

$$k_{\text{libS}}(\mathbf{I}_{i'}, \mathbf{I}) = \exp(-\gamma \|\mathbf{I}_{i'} - \mathbf{I}\|^2), \quad (6)$$

式中: γ 为 Gamma 核函数。(6)式的约束条件为:

$\sum_{i=1}^{n-m} (\alpha_i - \alpha_i^*) = 0$, 其中 α_i^* 为拉格朗日乘子, $0 \leq \alpha_i^* \leq C$, C 为惩罚参数。

从(5)和(6)式可以看出: C 值过大,则容易出现过拟合; C 值过小,则容易出现欠拟合; C 值的选择直接影响预测模型的精度和泛化能力。合理选择 γ 的核参数 g 是建立支持向量机模型的关键,因此需要优化筛选 SVR 预测模型参数。

3.3 PSO 算法

为提高分析预测精度,可以利用 PSO 算法对 SVR 预测模型的参数进行筛选。当参数的最优解为值域空间的一个粒子时,其速度和位置的更新公式分别为^[13]

$$V_{id}(k+1) = \omega \cdot V_{id}(k) + c_1 \cdot \text{rand}(\cdot) [P_{id}(k) - X_{id}(k)] + c_2 \cdot \text{rand}(\cdot) [P_{gd}(k) - X_{id}(k)], \quad (7)$$

$$X_{id}(k+1) = X_{id}(k) + V_{id}(k+1), \quad (8)$$

式中: i 表示第 i 个搜索粒子; g 为核参数; $P_{id}(k)$ 和 $P_{gd}(k)$ 分别为个体和种群全局极值的位置; ω 为惯

性因子; $\text{rand}(\cdot)$ 为 $[0, 1]$ 内的随机数; c_1 和 c_2 为非负值学习因子。

但 PSO 算法在实际应用中有早收敛现象,其粒子适应度不能达到最优值的要求,

因此需要跳出局部来寻找全局最优解。为了提高 PSO 算法的适用范围,通过 Cat-fish 效应^[14],即利用一个粒子去改变粒子群在局部最优位置的停滞状态,改进(7)式,得到 Cat-fish PSO 算法的速度更新公式为

$$V_{id}(k+1) = \omega \cdot V_{id}(k) + c_1 \cdot \text{rand}(\cdot) \cdot [f_1 \cdot \text{rand}(\cdot) \cdot P_{id}(k) - X_{id}(k)] + c_2 \cdot \text{rand}(\cdot) \cdot [f_2 \cdot \text{rand}(\cdot) \cdot P_{gd}(k) - X_{id}(k)], \quad (9)$$

式中: $f_1 \cdot \text{rand}(\cdot)$ 和 $f_2 \cdot \text{rand}(\cdot)$ 为算子,定义为

$$\begin{cases} f_1 \cdot \text{rand}(\cdot) = \begin{cases} 1 & e_p > e_{bp} \\ f_1 \cdot \text{rand}(\cdot) & e_p \leq e_{bp} \end{cases} \\ f_2 \cdot \text{rand}(\cdot) = \begin{cases} 1 & e_g > e_{bg} \\ f_2 \cdot \text{rand}(\cdot) & e_g \leq e_{bg} \end{cases} \end{cases}, \quad (10)$$

式中: e_p 和 e_g 分别为个体最优值偏差和全局最优值偏差; e_{bp} 和 e_{bg} 分别为局部最优值偏差的阈值和全局最优值偏差的阈值。Cat-fish PSO 算法以均方差作为粒子适应度值,若当前值的偏差小于偏差阈值时,粒子最优值搜索范围跳出局部,在全局继续进行搜索。

综上所述,对影响光谱数据的因素进行分析并进行归一化处理,应用主成分分析法筛选具有代表性的主要因素,并以钢液中 Mn、Ni、Cr 和 Si 四种元素含量作为训练集进行训练并建立模型,再利用 Cat-fish PSO 算法优化 SVR 预测模型的参数,最终建立钢液元素含量预测模型,流程图如图 4 所示。

4 结果与分析

4.1 影响因素选取

首先针对光谱数据采集的 9 种影响因素(峰值强度、积分强度、信背比、内标元素校正、脉冲触发延时、聚焦透镜到钢液的距离、光谱寻峰、有效谱图筛选和高温热辐射)进行预处理,再对采集样本进行理化分析,并应用 SPSS 软件对样本的 9 种腐蚀因素进行主成分分析,结果见表 2。其中,特征值表征主成分影响力的大小。由表 2 可知,前 4 个主成分累积方差贡献率为 89.35%,综合了影响因素的大部分信息,提取这 4 个主成分最合适。表 3 为 4 个主成分的特征向量,特征向量的绝对值越大,则该因素越具有代表性。从表 3 可知,峰值强度、积分强度、信

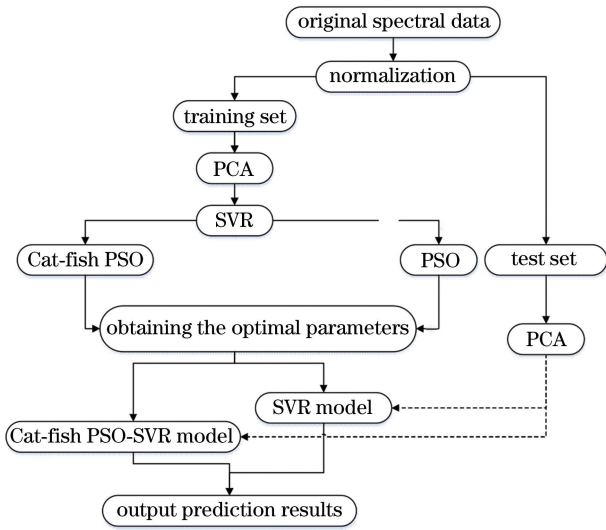


图4 SVR 和 Cat-fish PSO-SVR 算法流程图

Fig. 4 Flow chart of SVR and Cat-fish PSO-SVR algorithms

背比和内标元素校正分别在第 1、4、2、3 主成分上有最高值。因此,将这 4 个因素作为光谱数据采样的代表影响因素。

4.2 SVR 参数优化

对 SVR 参数进行优化,算法的基本参数设置为:参数搜索区间 $C \in [0, 500]$,核参数 g 的搜索范围为 $[0, 100]$,粒子群规模 $N = 30$,最大迭代次数 $K = 200$,惯性因子 $\omega = 0.9 - 0.5k/K$, k 为当前迭代次数, $c_1 = c_2 = 2$, $f_1 = 1$, $f_2 = 4$,偏差阈值 $e_{bp} = 0.01$, $e_{bg} = 0$ 。在上述条件下,PSO 算法需要通过 10^4 次寻优获得最优 C 值为 25.639,核参数 g 为 0.225。图 5 为 Cat-fish PSO 算法寻优过程的适应度变化曲线,由图 5 可以看出,当第 95 次寻优时,随迭代次数的增加其适应度值附近向下小范围的波动变化趋于稳定,获得的最优 C 值为 5.243,核参数 g 为 1.616。

表 2 各影响因素累计方差贡献率

Table 2 Cumulative variance contribution of each influencing factor

Component number	1	2	3	4	5	6	7	8	9
Eigen value	9.674	7.861	5.349	3.245	0.934	0.761	0.670	0.511	0.239
Cumulative variance contribution / %	33.08	26.88	18.29	11.10	3.19	2.60	2.30	1.75	0.82

表 3 主成分的特征向量

Table 3 Eigen vectors of principal components

Corrosion factor	PC 1	PC 2	PC 3	PC 4
Peak intensity	0.967	0.377	0.654	0.385
Integrated intensity	0.019	0.392	-0.159	0.959
Signal-to-back ratio	0.069	0.818	0.041	-0.172
Internal standard corrected element concentration	0.507	0.068	0.882	-0.567
Pulse trigger delay / μs	0.297	0.014	0.148	0.069
Distance / mm	0.503	0.552	0.347	0.462
Spectral peak value	-0.435	0.462	0.297	0.293
Spectral efficiency / %	0.514	-0.408	-0.502	0.377
Intensity of temperature thermal radiation / $(J \cdot cm^{-2} \cdot min^{-1})$	0.205	-0.538	0.527	-0.151

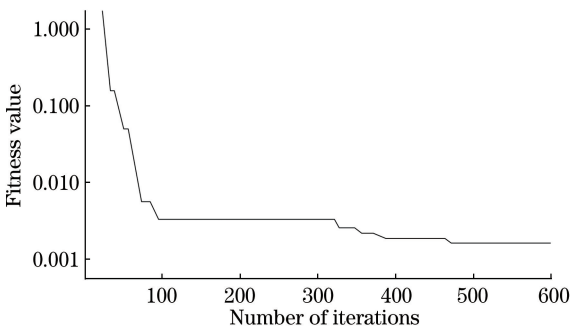


图 5 Cat-fish PSO 适应度变化曲线

Fig. 5 Fitness changing curve of Cat-fish PSO

4.3 结果分析

实验对 10 个样本 4 种元素重复测量 30 次,共

获得 300 组数据,将主成分分析得到的峰值强度、积分强度、信背比和内标元素校正 4 个因素作为 SVR 的输入,结合最优参数值,在经过归一化预处理后的 300 组数据中,随机抽取 200 组作为训练集,利用 Libsvm3.1 软件进行训练及数据分析得到定标模型,最后用剩余 100 组数据作为测试集来验证模型的预测效果。同时为验证模型的有效性,选用 PSO 优化的 SVR 预测作为对比模型,为了评估预测模型的整体表现,需要通过决定系数 R^2 、均方根误差 R_{MSE} 和相对标准偏差 R_{SD} 三个指标作为参考来评价回归预测模型的准确性,衡量回归预测模型的重复性,各个指标的计算公式如下^[14-18]:

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (Y_i - \hat{Y}_i)^2}{\sum (\hat{Y}_i - \bar{Y})^2}, \quad (11)$$

$$R_{MSE} = \sqrt{\frac{\sum (\hat{y}_i - y_i)^2}{n}} \times 100\%, \quad (12)$$

$$R_{SD} = \frac{\sqrt{\frac{\sum_{i=1}^m (y_i - \bar{y})^2}{m-1}}}{\bar{y}} \times 100\%, \quad (13)$$

式中： Y_i 为第 i 个样本的预测均值； \hat{Y}_i 为 Y_i 对应的真实值； \bar{Y} 为样本的均值； y_i 为第 i 次预测值； \hat{y}_i 为 y_i 对应的真实值； n 为样本量； m 为预测次数； \bar{y} 为预测均值。

从表 1 钢样组成元素含量表可以看出，各元素含量在一定浓度范围的扎堆分布不均匀，梯度范围大，在这种情况下对 10 个钢样采用留一法验证模型的有效性。利用 SVR 和 Cat-fish PSO-SVR 分别预测分析钢液中 Mn、Ni、Cr 和 Si 4 种元素含量，结果如图 6 所示。

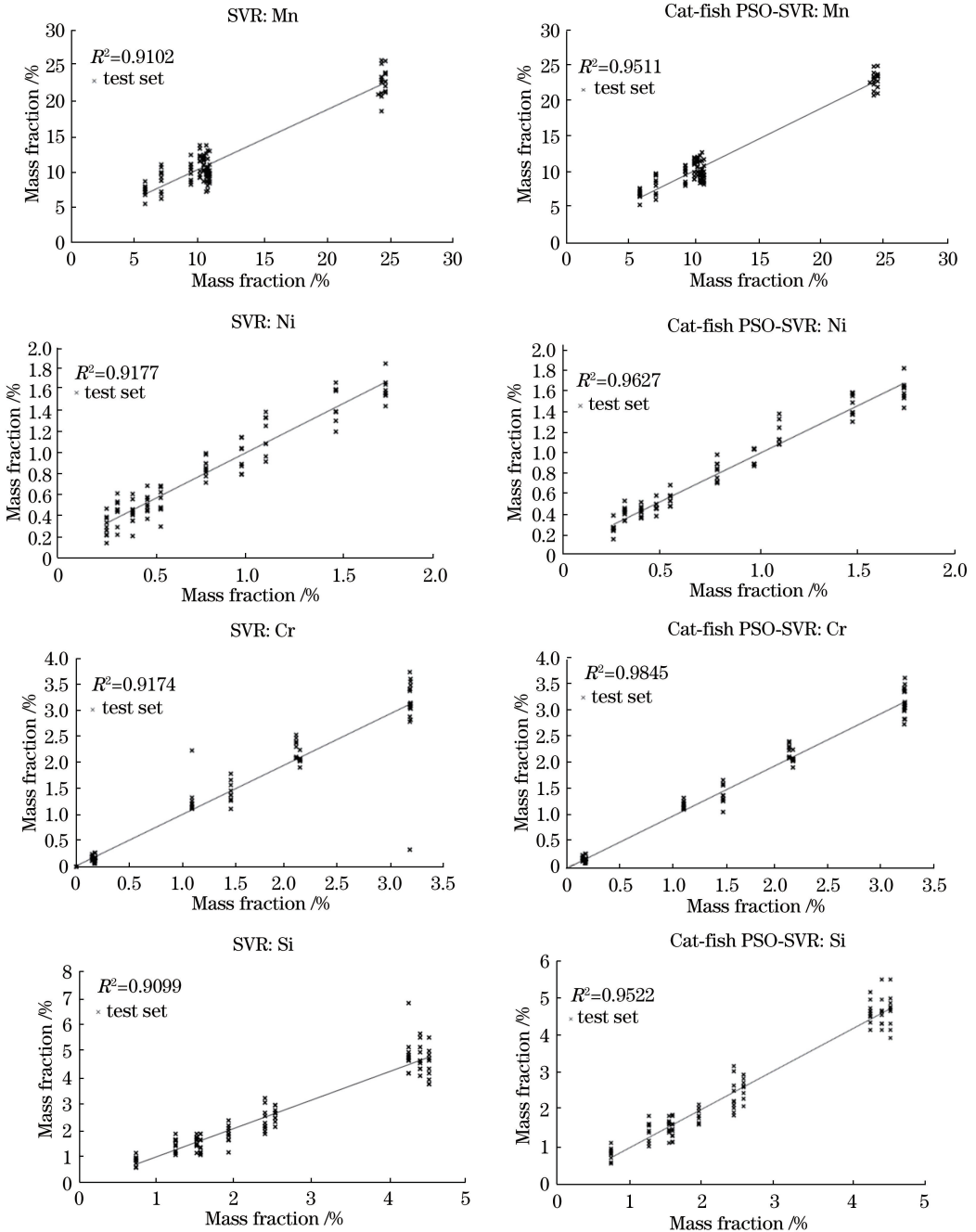


图 6 钢液中元素预测分析结果

Fig. 6 Results of elemental prediction analysis in molten steel

表4为在相同测试集中SVR和Cat-fish PSO-SVR预测结果,从结果中可以看出:Cat-fish PSO-SVR预测模型的 R_{SD} 均值为3.53%, R_{MSE} 在1.5%以内;而SVR预测模型的 R_{SD} 均值为7.68%, R_{MSE} 在3%左右。该结果表明Cat-fish PSO-SVR预测模型的预测精度更高。同时Cat-fish PSO-SVR预测模型对于测试集的 R^2 均在0.95以上, R 值接近于1,而SVR预测模型的 R^2 均在0.92以下,误差较大,这表明Cat-fish PSO-SVR的预测结果更接近实际值而SVR模型容易陷入局部极值的缺陷而偏离实际值。Cat-fish PSO-SVR模型寻优次数远小于SVR模型,其收敛速度更快,能高效发挥全局寻优能力,寻优迭代次数少,因此可以看出Cat-fish PSO-SVR预测效果更优。

表4 测试集回归预测结果

Table 4 Regression prediction results for test set

Element	SVR model			Cat-fish PSO-SVR model		
	R^2	$R_{SD}/\%$	$R_{MSE}/\%$	R^2	$R_{SD}/\%$	$R_{MSE}/\%$
Mn	0.9102	6.10	3.34	0.9511	2.46	1.07
Ni	0.9177	6.83	3.18	0.9627	3.17	0.97
Cr	0.9174	9.52	4.07	0.9845	3.99	1.26
Si	0.9099	8.27	3.02	0.9522	4.50	1.43

5 结 论

利用激光诱导击穿光谱在二维位移台上的移动实现对钢液表面不同位置的激发检测,对得到的光谱数据进行归一化预处理,通过主成分分析筛选出代表性因素,将得到的峰值强度、积分强度、信背比和内标元素校正4个因素作为输入信息。针对钢液中Mn、Ni、Cr和Si4种元素,训练并建立定标模型,利用Cat-fish PSO算法并通过95次寻优找到了最优值参数。该方法能够避免陷入局部极值的问题,并且寻优次数远低于PSO算法,简化了编程计算过程。最后用测试集来验证模型的预测效果,实验结果表明,Cat-fish PSO-SVR的 R^2 大于0.95, R_{SD} 均值为3.53%, R_{MSE} 在1.5%以内。采用Cat-fish PSO-SVR模型得到的结果均优于普通SVR预测模型。Cat-fish PSO-SVR能够快速精确检测出元素含量,为LIBS在线准确定量分析钢液元素提供了借鉴性较高的优化算法。

参 考 文 献

[1] Cheri M S, Tavassoli S H. Quantitative analysis of

toxic metals lead and cadmium in water jet by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Applied Optics, 2011, 50(9): 1227-1233.

[2] Lin Y Z, Yao M Y, Chen T B, et al. Detection of Cu and Cr in the soil of navel orange plantation in Gannan by LIBS [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(5): 053002.

林永增, 姚明印, 陈添兵, 等. 激光诱导击穿光谱检测赣南脐橙种植土壤的Cu和Cr[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(5): 053002.

[3] Li M, Zhu X Y, Xu Y, et al. Quantitative determination of Cu in lake water by laser induced breakdown spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(1): 013001.

李敏, 朱心勇, 徐媛, 等. 应用LIBS技术定量检测湖水样品中的铜[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(1): 013001.

[4] Li C, Yao G X, Yang X Y, et al. Key experimental parameter optimization for laser induced breakdown spectroscopy of liquid matrix [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2019, 56(7): 073002.

李乘, 姚关心, 杨新艳, 等. 液相基质激光诱导击穿光谱的关键实验参数优化[J]. 激光与光电子学进展, 2019, 56(7): 073002.

[5] Li J X, Yang Y L, Meng F W, et al. Matrix correction method used for liquid steel online quantitative analysis by LIBS [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(3): 031406.

李俊香, 杨友良, 孟凡伟, 等. 用于LIBS钢液在线定量分析的基体校正方法[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(3): 031406.

[6] Feng W L, Wang F J, Zeng W Q, et al. CCD spectrum measurement system for laser induced breakdown spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(1): 013002.

冯为蕾, 王福娟, 曾万祺, 等. 应用于LIBS的CCD光谱测量系统[J]. 激光与光电子学进展, 2013, 50(1): 013002.

[7] Clegg S M, Sklute E, Dyar M D, et al. Multivariate analysis of remote laser-induced breakdown spectroscopy spectra using partial least squares, principal component analysis, and related techniques [J]. Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy, 2009, 64(1): 79-88.

[8] Yang Y L, Wang P, Ma C H. 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.
- [9] Gu Y H, Zhao N J, Ma M J, et al. Quantitative analysis of Cr in soil with laser induced breakdown spectroscopy combined with multivariate calibration [J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2016, 36(6): 1893-1898.
- 谷艳红, 赵南京, 马明俊, 等. LIBS 技术结合多元校正定标检测土壤中的 Cr[J]. 光谱学与光谱分析, 2016, 36(6): 1893-1898.
- [10] Xu H M, Wang H Y, Liang J, et al. Support vector machine regression algorithm and its application[J]. Journal of Beijing Institute of Petro-Chemical Technology, 2010, 18(1): 62-66.
- 徐红敏, 王海英, 梁瑾, 等. 支持向量机回归算法及其应用[J]. 北京石油化工学院学报, 2010, 18(1): 62-66.
- [11] Chen G, Zhou J. Research on parameters and forecasting interval of support vector regression model to small sample[J]. Acta Metrologica Sinica, 2008, 29(1): 92-96.
- 陈果, 周伽. 小样本数据的支持向量机回归模型参数及预测区间研究[J]. 计量学报, 2008, 29(1): 92-96.
- [12] Guo S X, Wang Y F, Chen A. Prediction on huge database on the regression model of support vector machine [J]. Computer Engineering and Applications, 2007, 43(5): 12-14, 32.
- 郭水霞, 王一夫, 陈安. 基于支持向量机回归模型的海量数据预测[J]. 计算机工程与应用, 2007, 43(5): 12-14, 32.
- [13] Chuang L Y, Tsai S W, Yang C H. Chaotic catfish particle swarm optimization for solving global numerical optimization problems [J]. Applied Mathematics and Computation, 2011, 217(16): 6900-6916.
- [14] Yi W Z. Hybrid algorithm of chaotic catfish particle swarm optimization and differential evolution [J]. Computer Engineering and Applications, 2012, 48(15): 54-58, 87.
- 易文周. 混沌鲶鱼粒子群优化和差分进化混合算法[J]. 计算机工程与应用, 2012, 48(15): 54-58, 87.
- [15] Xiu J S, Liu S M, Wang K K, et al. Analytical investigation of Cu(In, Ga)Se₂ thin films using laser induced breakdown spectroscopy technology [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(12): 1211002.
- 修俊山, 刘世明, 王琨琨, 等. 基于激光诱导击穿光谱技术的铜铟镓硒纳米薄膜的分析探测研究[J]. 中国激光, 2018, 45(12): 1211002.
- [16] Hu L, Zhao N J, Liu W Q, et al. Quantitative analysis of Pb in water based on multivariate calibration with LIBS[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(6): 0630001.
- 胡丽, 赵南京, 刘文清, 等. 基于多元校正的水体 Pb 元素 LIBS 定量分析[J]. 光学学报, 2015, 35(6): 0630001.
- [17] Jia Y, Zhao N J, Liu W Q, et al. Continuous online detection method of heavy metals in water based on LIBS technology [J]. Chinese Journal of Lasers, 2018, 45(6): 0611001.
- 贾尧, 赵南京, 刘文清, 等. 基于 LIBS 技术的水体重金属连续在线检测方法[J]. 中国激光, 2018, 45(6): 0611001.
- [18] Bekefi G. Radiation processes in plasmas[M]. New York: Wiley, 1966.