

基于特征区间联合-偏最小二乘的 Zn(II)、Co(II) 同时测量方法

朱红求, 邹胜男, 阳春华*, 李勇刚, 陈俊名

中南大学信息科学与工程学院, 湖南 长沙 410083

摘要 针对 Zn(II)、Co(II)混合溶液的紫外可见(UV-Vis)吸收光谱重叠严重、难以分离的问题,提出了一种基于特征区间联合-偏最小二乘的 Zn(II)、Co(II)同时测量方法。针对混合溶液在 400~800 nm 波长段的吸收光谱,利用特征区间联合法以分区的方式对 Zn(II)、Co(II)的特征区间进行筛选,并以留一交叉验证均方根误差 V_{RMSECV} 最小和决定系数 R^2 最大挑选出 Zn(II)、Co(II)的最优特征区间;再联合这些最优子区间建立偏最小二乘(PLS)模型,从而获得 Zn(II)、Co(II)离子浓度。结果证明,该方法不仅能降低波长筛选的复杂度,还能保证波长筛选过程的稳定性,从而将 Zn(II)模型的 V_{RMSECV} 及预测平均相对误差降低到 0.0483 和 3.48%,Co(II)模型的 V_{RMSECV} 及预测平均相对误差降低到 0.0501 和 4.25%,并将 Zn(II)、Co(II)模型 R^2 值提高到 99.41%和 99.22%;同时,还可以将光谱仪的 Zn(II)、Co(II)扫描波段固定在所选的特征区段,大幅提高光谱检测效率。

关键词 光谱学; 紫外可见吸收光谱; 特征区间联合; 偏最小二乘法; 波长筛选

中图分类号 O433 **文献标识码** A

doi: 10.3788/AOS201737.0630004

Simultaneously Measuring Method for Zn(II)、Co(II) Based on Feature Interval Association-Partial Least Squares

Zhu Hongqiu, Zou Shengnan, Yang Chunhua, Li Yonggang, Chen Junming

School of Information Science & Engineering, Central South University, Changsha, Hunan 410083, China

Abstract A simultaneously measuring method for Zn(II)、Co(II) based on feature interval association-partial least squares is proposed to solve the problem that the ultraviolet visible (UV-Vis) absorption spectrum of mixed solution with Zn(II), Co(II) is seriously overlapped and difficult to separate. For the absorption spectrum in the range of 400~800 nm of mixed solution, the method of feature interval association is used to select the characteristic interval of Zn(II) and Co(II) in the way of partition, and the optimal feature interval of Zn(II) and Co(II) is selected by the minimum root mean square error of cross validation V_{RMSECV} and the maximum determination coefficient R^2 . Finally, these optimal intervals are associated to establish partial least squares (PLS) model, and ion concentrations of Zn(II) and Co(II) are obtained. The result indicates that the proposed method can not only reduce the complexity of the wavelength selection, but also ensure the stability of the wavelength selection process. Thus, the V_{RMSECV} and the predicted average relative error of Zn(II) model are reduced to 0.0483 and 3.48%. The V_{RMSECV} and the predicted average relative error of Co(II) model are reduced to 0.0501 and 4.25%. And the R^2 of Zn(II) and Co(II) are increased to 99.41% and 99.22%. In addition, the application of the method can fix the scanning spectrum of Zn(II) and Co(II) in the selected feature intervals, which greatly improves the efficiency of spectrum detection.

Key words spectroscopy; ultraviolet visible absorption spectrum; feature interval association; partial least square; wavelength selection

OCIS codes 340.6720; 110.7440; 100.5070

收稿日期: 2017-01-09; 收到修改稿日期: 2017-02-12

基金项目: 国家自然科学基金重点项目(61533021)、国家自然科学基金创新研究群体项目(61621062)

作者简介: 朱红求(1970—),男,博士,副教授,主要从事复杂工业过程建模与优化控制等方面的研究。

E-mail: hqcsu@csu.edu.cn

* 通信联系人。E-mail: ychh@csu.edu.cn

1 引 言

Zn(II)、Co(II)浓度的准确检测对水质、土壤、冶金工业废水的有效监测有着重要的现实意义^[1]。目前,常用的多金属离子检测方法有:原子荧光光谱法^[2]、电感耦合等离子体质谱法^[3]、极谱法^[4]、紫外可见(UV-Vis)分光光度法等^[5]。综合考虑 Zn(II)、Co(II)的浓度范围,以及检测精度等要求,选择紫外可见分光光度法作为基础的检测方法。紫外可见分光光度法是一种经济廉价、操作简单、准确度高、重现性好的新型检测方法^[6]。该方法通常联合多元分析方法:如偏最小二乘(PLS)法^[7]、主成分分析(PCR)方法^[8]等对全波段数据进行建模,分离计算多金属离子的浓度。然而,Zn(II)、Co(II)离子性质相近,相互影响严重,吸收光谱严重重叠,全光谱信息中会有较大的误差信息,导致分析模型精度低且实时性差^[9]。因此,传统的对全波段信息进行建模的多元线性方法难以满足 Zn(II)、Co(II)同时检测的要求。

近年来,国内外学者对有效波长变量筛选方法进行了研究,常用方法主要有:间隔偏最小二乘(iPLS)法^[10]、联合区间偏最小二乘(siPLS)法^[11]、蒙特卡罗无信息变量消除(MC-UVE)方法^[12]、竞争性自适应加权(CARS)算法等^[13]。但在光谱严重重叠的情况下,前两种方法凭借经验对波长分区大小和组合区间数进行定义,筛选的过程往往会出现特征波长变量多选或漏选的情况;后两种方法单独对每一个波长进行抽样筛选,筛选过程复杂,而且抽样的过程随机性大,这将导致变量稳定性指标计算不准确,从而影响特征波长变量的筛选结果。

因此,本文提出了一种高效、高精度的特征区间联合与 PLS 法联用的方法。该方法的特点是以统筹分区的方式分别对 Zn(II)、Co(II)的特征波段进行筛选,降低了波长变量筛选过程的复杂度并避免了单个波长随机抽样过程的不稳定性;同时以留一交叉验证均方根误差最小和决定系数最大挑选出 Zn(II)、Co(II)的最优特征区间组合,从而保证所选波长变量对模型的贡献度,提高模型精度。此外,传统的紫外可见光谱仪在获取光谱信息时需对 400~800 nm 全波段扫描,但在之后的 Zn(II)、Co(II)检测中,将该方法筛选出的特征区间作为紫外可见光谱仪的扫描波段,把原来紫外可见分光光度法扫描光谱的时间缩减了 60%。

2 实 验

2.1 试剂和仪器

实验所用的仪器有 T9 双光束紫外可见分光光度计(北京普析通用仪器)和微机(联想)。250 $\mu\text{g}/\text{ml}$ (质量浓度)的二甲酚橙溶液;120 g/ml 的乙酸-乙酸钠缓冲溶液;12.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 CoCl_2 标准储备液;12.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 ZnCl_2 标准储备液。

2.2 实验方法

按均匀实验设计 80 组实验,Zn(II)浓度范围是 0.5~4 $\mu\text{g}/\text{ml}$,Co(II)浓度范围是 0.25~2.5 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 。具体实验步骤如下:取不同量的 ZnCl_2 和 CoCl_2 标准溶液于 25 ml 容量瓶中,依次加入 5 ml 乙酸-乙酸钠缓冲剂和 8 ml 二甲酚橙显色剂,用蒸馏水稀释至刻度后摇匀,5 min 后用 1 cm 比色皿,在 400~800 nm 波长范围内,间隔 1.0 nm 测量并打印各点的吸光度,以试剂空白为参照,测出 80 组实验的吸收光谱曲线。80 组样本数据,其中 60 组用作校正集,其光谱曲线如图 1 所示,20 组作为验证集。

按上述方法测量 1 $\mu\text{g}/\text{ml}$ 的 Zn(II)和 Co(II)的单离子溶液和混合溶液的吸收光谱,如图 2 所示。从图 2 中可看出 Zn(II)的波峰在 572 nm、Co(II)的波峰在 580 nm 处,两者吸收光谱波峰位置相差小于 10 nm,且走势相似,光谱重叠非常严重,难以分离。

3 分离算法

3.1 朗伯-比尔定律

紫外可见分光光度法是以朗伯-比尔定律为根本依据的一种分析方法,它可以描述为

$$A = \epsilon C, \quad (1)$$

式中 A 为吸光度, ϵ 为摩尔吸光系数, C 为物质浓度。当 m 个样本中有 n 个组分在 l 个波长点上测量时,则有

$$\mathbf{A}_{l \times m} = \boldsymbol{\epsilon}_{l \times n} \mathbf{C}_{n \times m}。 \quad (2)$$

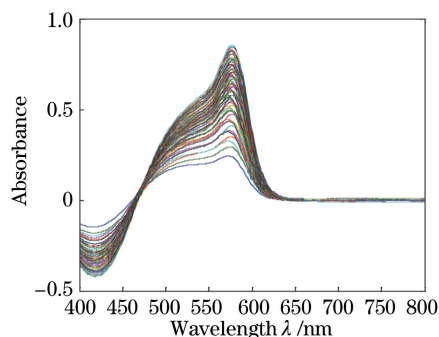


图 1 60 组 Zn(II)、Co(II)混合溶液的紫外可见吸收光谱
Fig. 1 UV-Vis absorption spectra of 60 groups Zn(II), Co(II) mixed solution

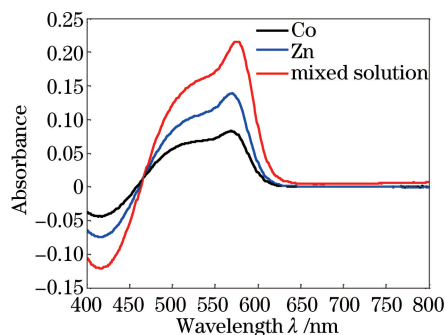


图 2 1 μg/ml 的 Zn(II)、Co(II)单离子溶液与混合溶液吸收光谱图
Fig. 2 Absorption spectra of 1 μg/ml Zn(II), Co(II) single ion solution and mixed solution

由(2)式可知,当吸光系数矩阵 $\epsilon_{l \times n}$ 已知时,通过获取光谱矩阵 $A_{l \times m}$ 就可求解出浓度矩阵 $C_{n \times m}$ 。在对全波段进行建模求解浓度矩阵 $C_{n \times m}$ 时,通常组分数 n 小于自变量波长数 l 时,将组成未知数少于方程数的超定方程,会对结果造成很大的误差。因此,选取合适的化学计量方法来进行建模计算具有重要的意义。

3.2 PLS

PLS 法是光谱多组分浓度定量分析中最常用的一种化学计量方法。与传统的多元线性回归模型相比,PLS 法不仅能够在自变量存在严重多重相关性的条件下进行回归建模,而且允许在样本点数少于变量个数的条件下进行回归建模^[14]。因此,PLS 法在多元分析中得到了广泛的应用。为了更好地解决多元线性多组分同时测定的问题,PLS 方法用浓度矩阵作为吸光度的函数,具体求解过程如下:将吸光度矩阵 A 与浓度矩阵 C 同时进行主成分分解得到

$$A = TP, \quad (3)$$

$$C = UV, \quad (4)$$

式中 P 和 V 为 A 与 C 的装载矩阵,即特征向量矩阵; T 和 U 为 A 与 C 的得分矩阵,即原矩阵在装载矩阵上的投影。由于在朗伯-比尔定律中 A 与 C 成线性关系,因此, U 与 T 满足

$$U = TB, \quad (5)$$

由(3)式可计算得

$$AP^T = TPP^T = T. \quad (6)$$

再由(3)、(5)和(6)式可得

$$C = UV = AP^T BV, \quad (7)$$

由(7)式可知,求解出 P, B 和 V 值,即可求得 A 与 C 的关系式。

然而,运用 PLS 方法对光谱矩阵和浓度矩阵建模时,通常使用全光谱数据建模。全光谱虽然包含全部信息,但其中也夹杂了实验误差、贡献度低的冗余信息,导致建模分析的结果精度较低,因此,在全光谱中筛选出对模型贡献度高的波长点非常重要^[15]。

3.3 特征区间联合-PLS 法

为了解决 Zn(II)、Co(II)光谱重叠严重的问题,筛选出对模型贡献度高的波长变量,提高 PLS 模型的精度,本课题组运用了特征区间联合-PLS 的分析方法,该方法分别单独地对 Zn(II)、Co(II)的特征波段进行筛选,避免了 Zn(II)、Co(II)光谱重叠严重的波段。其对某一特征区间建立模型的精度衡量标准是留一交叉验证均方根误差 V_{RMSECV} 和决定系数 R^2 ,其计算公式为

$$V_{RMSECV} = \sqrt{\frac{\sum_{i=1}^n (y_i - \hat{y}_i)^2}{n-1}}, \quad (8)$$

$$R^2 = 1 - \frac{\sum_{i=1}^n (\hat{y}_i - y_i)^2}{\sum_{i=1}^n (y_i - \bar{y})^2}, \quad (9)$$

式中 \hat{y}_i 是第 i 个样本的估计值, y_i 是第 i 个样本的实际值, \bar{y} 是样本实际值的平均值, n 是校正样本集样本个数。通过比较每个子区间的 Zn(II)、Co(II) 的 V_{RMSECV} 、 R^2 值大小筛选出最优的子区间集合建立 PLS 模型。该算法的基本步骤为:

1) 在全光谱范围内建立待测样品的全局 PLS 模型,按(8)~(9)式计算 Zn(II)、Co(II)的 V_{RMSECV} 、 R^2 值,作为特征区间筛选的阈值 $V_{\text{RMSECV}_{\text{Zn}}}$ 、 $V_{\text{RMSECV}_{\text{Co}}}$ 、 R_{Zn}^2 、 R_{Co}^2 ;

2) 设置 p ($8 \leq p \leq 20$) 个循环,将整个光谱区域划分为 p 个等宽的子区间,分别在每个子区间上建立待测样品中 Zn(II)、Co(II)的局部 PLS 法回归模型,得到 p 个局部 PLS 法回归模型的 Zn(II)、Co(II)的 V_{RMSECV} 、 R^2 值;

3) 分别比较全光谱模型和各局部模型的 V_{RMSECV} 、 R^2 值,去除 V_{RMSECV} 大于全局 $V_{\text{RMSECV}_{\text{Zn}}}$ 、 $V_{\text{RMSECV}_{\text{Co}}}$ 以及 R^2 小于全局 R_{Zn}^2 、 R_{Co}^2 的区间,取出剩下的 V_{RMSECV} 较小、 R^2 值较大的 q 个子区间;

4) 组合 q 个子区间中的 t ($1 \leq t \leq q$) 个区间进行 PLS 法回归建模,按(8)~(9)式计算所有可能组合区间所建立的 PLS 回归模型的 V_{RMSECV} 、 R^2 值;

5) 同样以 V_{RMSECV} 、 R^2 值为各组合区间建立的模型的精度衡量标准,最小 V_{RMSECV} 、最大 R^2 所对应的联合回归模型的区间组合即为最后所选的特征联合区间。

4 实验结果与讨论

按 3.3 节所述的特征区间联合-PLS 方法的步骤,首先对 60 组校正集在 400~800 nm 的全波段波长变量进行建模,得到 Zn(II) 全局 V_{RMSECV} 、 R^2 值为 0.0723、95.62%, Co(II) 全局 V_{RMSECV} 、 R^2 值为 0.0735、95.47%。该值也是之后进行区间波长筛选的阈值。将 400~800 nm 的全波段分为 p 个小区间,分别对 p 个区间的波长进行 PLS 建模,得到 p 个局部模型的 $V_{\text{RMSECV}_{1-p}}$ 和 R_{1-p}^2 值。去除大于 V_{RMSECV} 阈值和小于 R^2 阈值的所有区间,在剩下的 q 个子区间中依次组合 t ($1 < t < q$) 个特征区间,建立局部多区间 PLS 法回归模型。每一次划分区间后的 Zn(II)、Co(II) 的最优特征区间组合建模情况如表 1 所示。

表 1 Zn(II)、Co(II)特征区间联合建模情况

Table 1 Modeling situation based on feature interval association for Zn(II), Co(II)

Interval number	Zn(II) Optimal interval	Co(II) Optimal interval	Zn(II) V_{RMSECV}	Zn(II) R^2	Co(II) V_{RMSECV}	Co(II) R^2
8	[1,3,5]	[2,3]	0.0532	98.74%	0.0534	98.63%
9	[3,5]	[2,4]	0.0521	98.81%	0.0529	98.78%
10	[2,4,6]	[3,5]	0.0511	99.05%	0.0522	98.84%
11	[2,4]	[3,5,6]	0.0496	99.28%	0.0513	98.97%
12	[2,4,7]	[2,5,6]	0.0505	99.19%	0.0521	98.88%
13	[2,4,7]	[3,5,6]	0.0483	99.41%	0.0516	98.93%
14	[2,5,8]	[3,5,7]	0.0494	99.32%	0.0503	99.14%
15	[2,5,8]	[4,6,7]	0.0497	99.27%	0.0509	99.06%
16	[2,5,9]	[4,6]	0.0507	99.15%	0.0501	99.22%
17	[2,5,10]	[4,6]	0.0514	99.01%	0.0512	99.01%
18	[3,7,10]	[4,7]	0.0518	98.96%	0.0521	98.87%
19	[3,7]	[4,6,8]	0.0506	99.16%	0.0514	98.95%
20	[3,7,11]	[4,8]	0.0509	99.14%	0.0511	99.05%

由表 1 可知,Zn(II)的最优结果是将全波段划分为 13 个区间时,依次组合其中的 2、4、7 三个区间时, V_{RMSECV} 的值最小为 0.0483, R^2 的值最大为 99.41%。Co(II)的最优结果是将全波段划分为 16 个区间时,依次组合其中的 4、6 两个区间时, V_{RMSECV} 的值最小为 0.0501, R^2 的值最大为 99.22%。

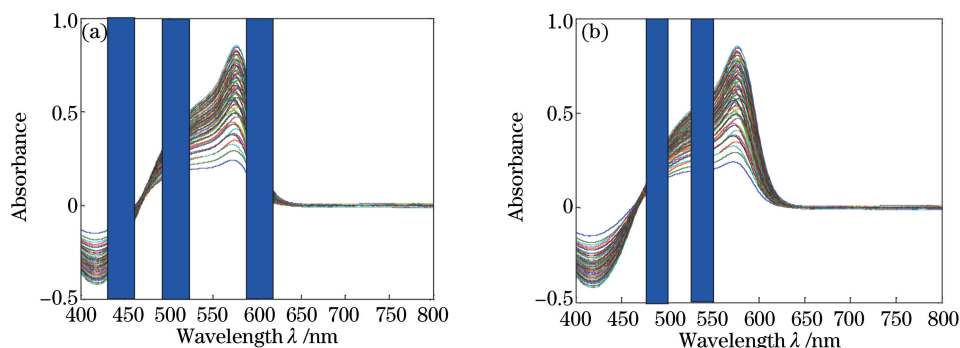


图 3 特征区间联合波长筛选结果。(a) Zn(II); (b) Co(II)

Fig. 3 Selected wavelengths by feature interval association. (a) Zn(II); (b) Co(II)

图 3 为特征区间联合波长筛选结果,Zn(II)的最优特征区间所对应的波长范围为 432~463 nm、495~526 nm、589~620 nm。Co(II)的最优特征区间所对应的波长范围为 475~500 nm、525~550 nm。

用 siPLS 对 Zn(II)、Co(II)的波长进行筛选,同样设定 siPLS 的划分区间数为 8~20,组合区间数为 2-4,最后的波长筛选结果如图 4 所示。其中,全光谱划分为 20 个区间时,图 4 中蓝色部分是筛选出的 3 个波长段,这 3 个波长段表示的是第 3、5、7 个区间。用 MC-UVE 对 Zn(II)、Co(II)的波长筛选结果如图 5 所示。对比特征区间联合与 PLS、siPLS、MC-UVE 的建模结果如表 2 所示。

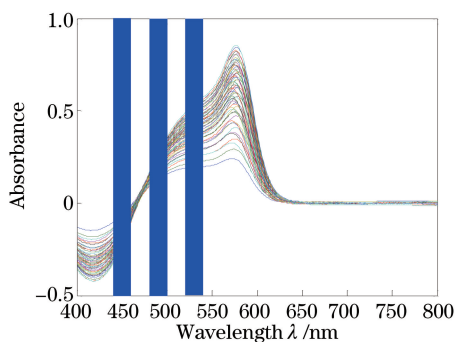


图 4 siPLS 对 Zn(II)、Co(II)的波长筛选结果

Fig. 4 Selected wavelengths by siPLS for Zn(II), Co(II)

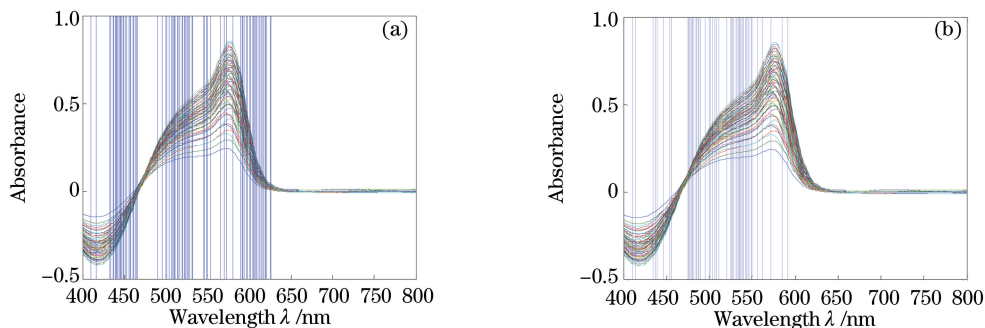


图 5 MC-UVE 对 Zn(II)、Co(II)的波长筛选结果。(a) Zn(II); (b) Co(II)

Fig. 5 Selected wavelengths by MC-UVE for Zn(II), Co(II). (a) Zn(II); (b) Co(II)

综合图 4 和表 2 的结果,siPLS 的最优分区数为 20,Zn(II)、Co(II)最优区间组合为 3、5、7,虽然 Zn(II)、Co(II)的变量个数缩减到 60 个,但是对比特征区间联合与该方法模型 Zn(II)、Co(II)的 V_{RMSECV} 、 R^2 可知,该方法的模型精度远远低于特征区间联合。由图 5 可知 MC-UVE 对 Zn(II)、Co(II)的波长筛选的结果与特征区间联合的结果基本一致;然而,由图 2 可知 Zn(II)、Co(II)的波峰位置分别在 572 nm 和 580 nm,两者波峰相距小于 10 nm,在 572~580 nm 这个区间 Zn(II)、Co(II)吸光度都达到最大,相互影响也达到最大,显然,这个区间的波长信息重叠严重,不再适合用于建立模型。但 MC-UVE 对 Zn(II)、Co(II)的波长筛选结果

都有少量波长点落在这个波段,这对模型的精度会带来很大的影响。综合表 2,可知 MC-UVE 的模型精度确实低于特征区间联合的模型精度,这也验证了之前的分析。除此之外,特征区间联合还将 Zn(II)、Co(II)原来建模所需的波长数 401 缩减到现在的 96 和 52,这意味着在之后的 Zn(II)、Co(II)波谱获取中,将特征区间联合筛选出的特征区间作为紫外可见光谱仪的扫描波段,把原来扫描光谱的时间缩减了 60%。因此,与其他方法相比,特征区间联合不仅能大大缩减建模波长数量,还能确保所选波长变量的稳定性,提高模型精度,妥善地解决了波谱严重重叠时提取特征信息的问题。

表 2 4 种方法的建模结果对比

Table 2 Comparison of modeling results for 4 methods

Ions	Zn(II)				Co(II)			
	PLS	siPLS	MC-UVE	FIA-PLS	PLS	siPLS	MC-UVE	FIA-PLS
Methods	PLS	siPLS	MC-UVE	FIA-PLS	PLS	siPLS	MC-UVE	FIA-PLS
Wavelength number	401	60	109	96	401	60	97	52
V_{RMSECV}	0.0723	0.0556	0.0496	0.0483	0.0735	0.0587	0.0513	0.0501
r	97.78%	99.10%	99.63%	99.70%	97.71%	98.76%	99.52%	99.61%
R^2	95.62%	98.21%	99.27%	99.41%	95.47%	97.53%	99.05%	99.22%

用传统的全波段 PLS 建模方法对 20 组验证集样本进行预测,Zn(II)、Co(II)平均相对误差为 6.86%、8.31%,其中 Zn(II)的最大误差为 9.57%,Co(II)的最大误差为 11.22%。用 Zn(II)、Co(II)最优特征区间组合建立的 PLS 模型,对 20 组验证集样本浓度进行预测,Zn(II)、Co(II)离子验证集样本的预测值和实际值之间的散点图如图 6 所示。20 组验证集的 Zn(II)、Co(II)平均相对误差为 3.48%、4.25%,其中 Zn(II)的最大误差为 5.41%,Co(II)的最大误差为 6.12%,该方法检测精度较高,效果较理想。

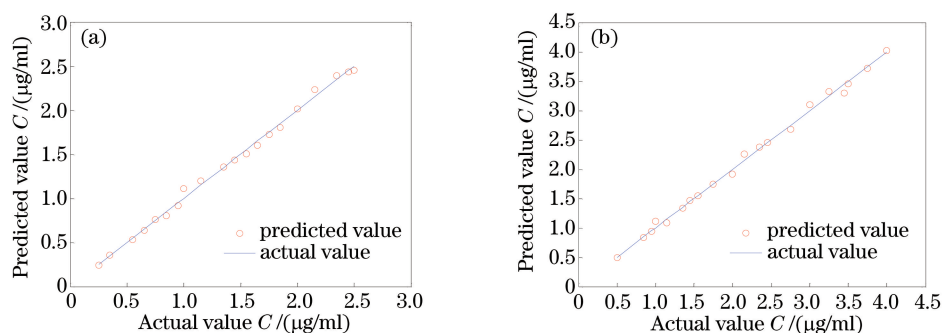


图 6 实际值与预测值的散点图。(a) Zn(II);(b) Co(II)

Fig. 6 Scatter diagram of actual value and predicted value. (a) Zn(II); (b) Co(II)

5 结 论

本文主要探讨了 Zn(II)、Co(II)同时检测时光谱重叠严重、难以分离的问题,提出了一种基于特征区间联合-PLS的分析方法。最终结果表明,此方法将 Zn(II)模型的留一交叉验证均方根误差和预测平均相对误差降低到 0.0483、3.48%,Co(II)模型的留一交叉验证均方根误差和预测平均相对误差降低到 0.0501、4.25%,并将 Zn(II)、Co(II)模型的决定系数提高到 99.41%、99.22%。与传统的对全光谱建立 PLS 模型的方法相比,有效地剔除了噪声过大、谱线重叠严重的谱区,提高了模型精度;与 siPLS 相比,该方法统筹分区并组合区间,分别挑选出 Zn(II)、Co(II)的特征区间,不但提高了模型精度,还避免了 siPLS 以经验定义分区数和区间组合数而漏选波长变量情况的发生;与 MC-UVE 相比,该方法能在保证模型精度的情况下,分区对波长进行筛选,降低了波长变量筛选过程的复杂度,保证了波长筛选的稳定性;此外,在之后的 Zn(II)、Co(II)检测中,将该方法筛选出的特征区间作为紫外可见光谱仪的扫描波段,把原来紫外可见分光光度法扫描光谱的时间缩减了 60%。

参 考 文 献

- [1] Wang G W, Yang C H, Zhu H Q, *et al.* State-transition-algorithm-based resolution for overlapping linear sweep voltammetric peaks with high signal ratio[J]. *Chemometrics and Intelligent Laboratory Systems*, 2016, 151: 61-70.
- [2] Tai Ling, Gong Qiaojuan, Sun Hong, *et al.* Application of water quality monitoring by fluorescence spectrometry[J]. *Chinese Journal of Spectroscopy Laboratory*, 2011, 28(2): 940-945.
邵 玲, 弓巧娟, 孙 鸿, 等. 荧光光谱法在水质监测中的应用[J]. *光谱实验室*, 2011, 28(2): 940-945.
- [3] Jin Lanlan, Wang Xiuji, Li Huilai, *et al.* Progress in inductively coupled plasma mass spectrometry technology and its application in metallurgical analysis[J]. *Metallurgical Analysis*, 2016, 36(7): 1-14.
靳兰兰, 王秀季, 李会来, 等. 电感耦合等离子体质谱技术进展及其在冶金分析中的应用[J]. *冶金分析*, 2016, 36(7): 1-14.
- [4] Wang G W, Yang C H, Li Y G, *et al.* Reagent optimization for on-line simultaneous polarographic determination of trace amounts of Cu^{2+} , Cd^{2+} and Co^{2+} in the presence of an extremely large excess of Zn^{2+} [J]. *Journal of Central South University*, 2016, 23(9): 2199-2204.
- [5] Tang Bin, Wei Biao, Mao Benjiang, *et al.* Noise analysis and denoising research on the UV-visible absorption spectroscopy water quality detection system[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2014, 51(4): 043002.
汤 斌, 魏 彪, 毛本将, 等. 紫外-可见吸收光谱法水质检测系统的噪声分析与处理研究[J]. *激光与光电子学进展*, 2014, 51(4): 043002.
- [6] Xu D, Fan W, Lv H Y, *et al.* Simultaneous determination of traces amounts of cadmium, zinc, and cobalt based on UV-Vis spectrometry combined with wavelength selection and partial least squares regression[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2014, 123: 430-435.
- [7] Bai Ling, Ni Yongnian. Simultaneous spectrophotometric determination of trace iron, manganese, copper, zinc, cobalt and nickel by partial least squares method[J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2002, 21(1): 39-42.
白 玲, 倪永年. 偏最小二乘分光光度法同时测定痕量铁、锰、铜、锌、钴和镍[J]. *分析实验室*, 2002, 21(1): 39-42.
- [8] Li Shuo, Wang Shanqin, Zhang Meiqin. Comparison among principal component regression, partial least squares regression and back propagation neural network for prediction of soil nitrogen with visible-near infrared spectroscopy [J]. *Acta Optica Sinica*, 2012, 32(8): 0830001.
李 硕, 汪善勤, 张美琴. 基于可见-近红外光谱比较主成分回归、偏最小二乘回归和反向传播神经网络对土壤氮的预测研究[J]. *光学学报*, 2012, 32(8): 0830001.
- [9] Chen Xiaojing, Wu Di, Yu Jiajia, *et al.* A new choice method of characteristic wavelength of visible/near infrared spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2008, 28(11): 2153-2158.
陈孝敬, 吴 迪, 虞佳佳, 等. 一种用于可见-近红外光谱特征波长选择的新方法[J]. *光学学报*, 2008, 28(11): 2153-2158.
- [10] Peng Haigen, Peng Yunfa, Zhan Ying, *et al.* Determination of the sugar content of jujube in south Xinjiang by near infrared spectroscopy combined with siPLS methods[J]. *Food Science and Technology*, 2014, 39(6): 276-279.
彭海根, 彭云发, 詹 映, 等. 近红外光谱技术联合区间间隔偏最小二乘法对南疆红枣糖度的测定[J]. *食品科技*, 2014, 39(6): 276-279.
- [11] Wu Xiaohong, Sun Jun, Wu Bin, *et al.* Qualitative analysis model of near infrared spectra of pork based on synergy interval partial least squares discriminant analysis[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2015, 52(4): 043003.
武小红, 孙 俊, 武 斌, 等. 基于联合区间偏最小二乘判别分析的猪肉近红外光谱定性建模分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2015, 52(4): 043003.
- [12] Hao Yong, Sun Xudong, Pan Yuanyuan, *et al.* Detection of firmness and surface color of pear by near infrared spectroscopy based on Monte Carlo uninformative variables elimination method[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(5): 1225-1229.
郝 勇, 孙旭东, 潘圆媛, 等. 蒙特卡罗无信息变量消除方法用于近红外光谱预测果品硬度和表面色泽的研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(5): 1225-1229.
- [13] Li Jiangbo, Guo Zhiming, Huang Wenqian, *et al.* Near-infrared spectra combining with CARS and SPA algorithms to screen the variables and samples for quantitatively determining the soluble solids content in strawberry[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2015, 35(2): 372-378.
李江波, 郭志明, 黄文倩, 等. 应用 CARS 和 SPA 算法对草莓 SSC 含量 NIR 光谱预测模型中变量及样本筛选[J]. *光谱学与光谱分析*, 2015, 35(2): 372-378.

- [14] Fu Yuanyuan, Wang Jihua, Yang Guijun, *et al.* Band depth analysis and partial least square regression based winter wheat biomass estimation using hyperspectral measurements[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2013, 32(5): 1315-1319.
付元元, 王纪华, 杨贵军, 等. 应用波段深度分析和偏最小二乘回归的冬小麦生物量高光谱估算[J]. *光谱学与光谱分析*, 2013, 32(5): 1315-1319.
- [15] Zou Xiaobo, Zhao Jiewen. Methods of characteristic wavelength region and wavelength selection based on genetic algorithm[J]. *Acta Optica Sinica*, 2007, 27(7): 1316-1321.
邹小波, 赵杰文. 用遗传算法快速提取近红外光谱特征区域和特征波长[J]. *光学学报*, 2007, 27(7): 1316-1321.