

XRF 结合化学计量学检验香烟烟灰物证

付钧泽¹, 姜红^{1*}, 李意¹, 满吉², 国中正¹

¹中国人民公安大学侦查学院, 北京 100038;

²北京华仪宏盛技术有限公司, 北京 100024

摘要 香烟烟灰是法庭科学研究的重要物证之一。利用化学计量学方法, 采用能量色散型 X 射线荧光光谱 (XRF) 仪对 42 个香烟烟灰样品进行检验, 实现了对香烟烟灰的快速无损检测。首先, 前期对 X 射线荧光光谱数据做标准化处理, 通过组内平方误差和法确定 K 的取值, 同时借助 K -均值聚类法对样品进行初步聚类区分并解释聚类结果反映的样品和化学成分信息。然后, 结合主成分分析法和单因素方差分析验证聚类结果。最后, 利用判别分析法建立判别函数模型, 建立了基于 K -均值聚类法的分类模型。结果表明, 利用组内平方误差和法对 K 进行取值的 K -均值聚类准确可靠, 聚类结果在主成分分析中也得到了很好的验证, 不同类别均得到了较好的区分, 单因素方差分析中各个元素均具有良好的显著性, 判别分析显示分类模型的准确率达到 100%。此分类模型方法简单快速、结果准确可靠, 为公安基层实际办案提供了参考。

关键词 光谱学; X 射线荧光光谱; 香烟烟灰; 化学计量学; 区分检验

中图分类号 O657.34

文献标志码 A

doi: 10.3788/LOP202158.0630003

Examination of Cigarette Ash Evidence by XRF Combined with Chemometrics

Fu Junze¹, Jiang Hong^{1*}, Li Yi¹, Man Ji², Guo Zhongzheng¹

¹Institute of Criminal Investigation, People's Public Security University of China, Beijing 100038, China;

²Beijing Huayi Horizon Technology Co., Ltd., Beijing 100024, China

Abstract Cigarette ash is one of the important material evidences in forensic science research. In this work, using the chemometric method, the energy dispersive X-ray fluorescence spectrometer (XRF) was used to inspect 42 cigarette ash samples, and the rapid non-destructive detection of cigarette ash was realized. First, after standardizing the XRF data in the early stage, the value of K was determined by the sum of square errors within the group. At the same time, K -means clustering method was used to perform preliminary clustering of the samples and explain the information of the samples and chemical components reflected by the clustering results. Then, the clustering results were verified by principal component analysis and single factor analysis of variance. Finally, the discriminant function model was established by using discriminant analysis. A classification model based on K -means clustering method was established. The results show that the K -means clustering using sum of square errors within groups is accurate and reliable. The clustering results are also well verified in principal component analysis. Different categories are well differentiated. Each element in single factor analysis of variance has good significance. Discriminant analysis shows that the accuracy of the classification model reaches 100%. This classification model is simple, fast, accurate, and reliable, which provides a reference for the public security grassroots to handle cases.

Key words spectroscopy; X-ray fluorescence spectroscopy; cigarette ash; chemometrics; discrimination test

OCIS codes 300.6560; 290.5820; 300.6280

收稿日期: 2020-07-20; 修回日期: 2020-08-19; 录用日期: 2020-09-08

基金项目: 中国人民公安大学 2019 年基科费重点项目(2019JKF222)、南京简智仪器有限公司技术合作项目(20191218)

* E-mail: jiangh2001@163.com

1 引言

近年来,我国烟民数量和香烟种类逐渐增多^[1],香烟烟灰物证在案件现场出现频率越来越高,其可以反映大量与案件有关的信息,但是往往会被侦查人员忽视。结合化学计量学对案件现场提取到的烟灰物证进行检验并初步建立香烟烟灰的区分模型,可以做到对香烟烟灰物证快速检验鉴别^[2]。烟灰是香烟经过吸食后的灰状物质,包含卷烟纸灰烬和烟丝灰烬的矿物。而烟蒂作为过滤点燃烟草后生成的尼古丁、烟油等有害物质的过滤装置,一般不会被点燃。理论上烟灰中只有烟草和卷烟纸灰化后的无机残留物,并没有烟蒂的残留成分,烟丝和卷烟纸中的有机物和矿物经过加热燃烧分解为无机盐,不同品牌香烟烟丝成分会有差异,因此烟灰成分也会有所不同。常见的香烟烟灰检验方法有原子吸收法^[3]、电感耦合等离子体质谱法(ICP-MS)^[4]、电感耦合等离子体原子发射光谱法^[5]、激光诱导击穿光谱技术^[6]、X射线衍射法^[7]、中子活化分析法^[8]、扫描电镜/能谱法^[9]、X射线荧光光谱(XRF)法^[10]等。但上述方法普遍存在检测成本价格昂贵、样品的制备过程复杂、最佳操作条件遴选过程周期较长等缺点^[11]。

本实验采用手持式能量色散型 X 射线荧光光谱仪对 42 个不同品牌、同一品牌不同系列的香烟烟灰样品进行检验。X 射线荧光光谱法具有分析时间短、分析元素广、工作曲线线性范围宽、对检材无损且光谱干扰少等优点,被广泛应用于冶金、化工等行业^[12-16],在犯罪现场的物证快速检验方面有很大的应用前景。传统方法主要通过特征元素有无或者不同元素之间比值的差异对样品进行区分,但依靠简单的描述性统计并不能消除偶然误差和系统误差的影响。因此引入化学计量学对 X 射线荧光光谱结果进行分析,可最大程度上克服误差达到准确分类的目的。本实验取得了较好的效果,可为香烟烟灰物证快速检验提供借鉴。

2 理论基础

2.1 X 射线荧光光谱法

物体在 X 射线照射下发出的射线称为 X 射线荧光,它包含物体的很多化学组成的信息,通过分析该荧光 X 射线确定物体中化学组成信息的仪器就是 X 射线荧光光谱仪。通过测量一系列由样本辐

射出的特征 X 射线的波长,即可确定元素的种类;将测得的谱线强度与标准样本进行比较,即可确定该元素的含量。光谱法和裂解气相色谱法主要是对样品的有机物进行检验,而 X 射线荧光光谱法则可无损检验样品无机物成分^[17]。

2.2 组内误差平方和法

组内误差平方和(WSS)可以表示数据误差大小的偏差平方和。在 K-均值聚类中,当 K 增大时,样品被分配到更精细的簇中,WSS 也必然减小,当到达拐点时,WSS 减小的速率会骤降,此时可认为增加聚类数目使误差平方和减小的作用已经减弱。由此可以计算 K 最佳的取值。

2.3 K-均值聚类

K 均值聚类算法是一种迭代求解的聚类分析算法,其步骤是先预将数据分为 K 组,由于在 K 均值聚类法中需要预先确定 K 的值,故可利用 WSS 法计算出聚类 K 的最佳取值。然后选取 K 个对象作为初始的聚类中心,计算每个对象与各个聚类中心之间的距离,将每个对象分配给距离它最近的聚类中心。聚类中心以及分配给它们的对象就代表一个聚类。每分配一个样本,聚类中心会根据聚类中现有的对象重新计算。这个过程将不断重复直到满足终止条件。

2.4 主成分分析

主成分分析是将多个变量通过线性变换,以选出较少个数重要变量的一种多元统计分析方法,也是一种降维的方法。其优点是根据实际需要从中可以取出几个较少的综合变量,尽可能多地反映原来变量的信息^[18]。可通过主成分分析法将样品数据提取主成分后在三维空间可视化,进一步验证上述聚类的准确性。

2.5 单因素方差分析

方差分析(ANOVA)用于两个及两个以上样本均数差别的显著性检验。比如不同的实验条件或者处理结果对实验结果的影响。常用来验证医学界中不同药物对某种疾病的治疗疗效,以及体育科研中科研训练目标、方法和不同运动量等因素对于提高某项运动成绩的效果。根据因素个数对观测变量的影响可分为单因素方差分析和多因素方差分析。

2.6 判别分析

判别分析是可以判断样品个体所属类别的统计分析方法,根据已知对象的某些观测值及其所属类别来判断未知对象所属类别,可用来预测未

知样品所属种类。因此可将判别分析与聚类分析相结合,建立判别模型对样品进行准确归类检验。

3 实验部分

3.1 实验仪器及条件

实验仪器包括:OXFORD X-MET7500 型荧光光谱仪;Poly-MHP 透射膜、样品盒;Rh 为阳极靶,电压为 40 kV,电流为 50 mA,测试时间为 90 s。

3.2 实验样品

不同品牌、同一品牌不同系列的香烟烟灰样本 42 个,实验样品 1#~42# 分别为黄鹤楼(黄色硬盒)、黄鹤楼(雪雅)、兰州(吉祥滤嘴)、长白山(红色硬盒)、中南海 Five(白色硬盒)、白沙(蓝色硬盒)、黄金叶(玫瑰金色硬盒)、云烟(红色软盒)、黄鹤楼(红色软盒)、红双喜(红色软盒)、玉溪(软盒)、黄鹤楼(黄色硬盒)、兰州(蓝色硬盒)、芙蓉王(金色硬盒)、长白山(黄色硬盒)、金色大桥(金色硬盒)、南京(蓝色硬盒)、南京(红色硬盒)、中华(红色硬盒)、兰州(紫色硬盒)、ESSE(蓝色硬盒)、都宝(白色软盒)、牡丹(红色软盒)、玉溪(软盒)、红双喜(金色软盒)、中华(红色软盒)、人民大会堂(红色软盒)、红河(红白硬盒)、长白山(红色软盒)、黄山红方章(红色硬盒)、七星(白色软盒)、KOOL、红塔山(1956 软盒)、泰山(软盒)、白沙(精装软盒)、红双喜(红色硬盒)、中华(红色软盒 330)、泰山(黄色硬盒)、红双喜(金色硬盒)、苏烟(软金砂)、万宝路(白色软盒)、芙蓉王(红色硬盒)。

3.3 实验方法

用 Poly-MHP 透射膜将收集到的烟灰样品装入样品盒内并封住样品盒上端,在上述实验条件下进行检测。调用 Zscore 函数对香烟烟灰样品数据进行标准化处理。后续利用化学计量学对样品进行分析。

4 结果与讨论

4.1 K-均值聚类

K-均值聚类是一个无监督学习的过程,预先并没有对不同指标和样品赋予权重和标签,因此需要事先确定聚类的类别数目。该算法基于确定的 K 值,选取初始的聚类中心并计算每个对象与各个聚类中心之间的距离,然后将每个对象分配给距离它最近的聚类中心。

对于 K 值的最佳取值,利用 WSS 法进行确定,结果如图 1 所示。

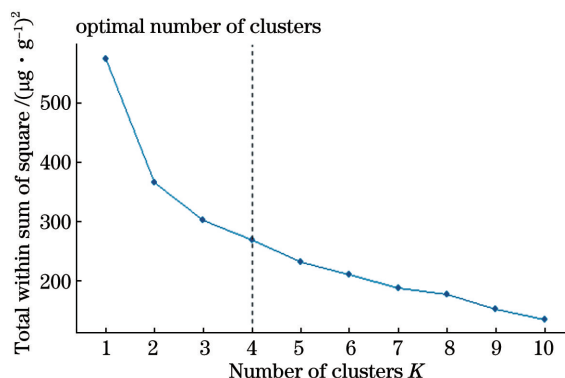


图 1 WSS 与簇的数量关系图

Fig. 1 Relationship between WSS and the number of clusters

由图 1 可知,当聚类数目逐渐增多时,每一个类别中样品数量会逐渐变少,样品会被划分更加精细,不同样品之间距离越来越近,每个簇的聚合度会越来越高,故 WSS 值一定是随着聚类数目增多而减少的。当 K 小于真实聚类数时,由于 K 的增大会大幅增加每个簇的聚合程度,故 WSS 的下降幅度会很大。而当 K 到达真实聚类数时,再增加 K 所得到的聚合程度回报会迅速变小,所以 WSS 的下降幅度会骤减,然后随着 K 值的继续增大而趋于平缓。当 WSS 减小得很缓慢时,存在的这个“拐点”就是最佳聚类数目, K 从 1 到 4 下降得很快,当 K 的取值大于 4 之后,曲线下降逐渐变缓,所以最佳聚类个数选为 4。

当 $K=4$ 时,对样品进行 K -均值聚类,聚类图如图 2 所示。

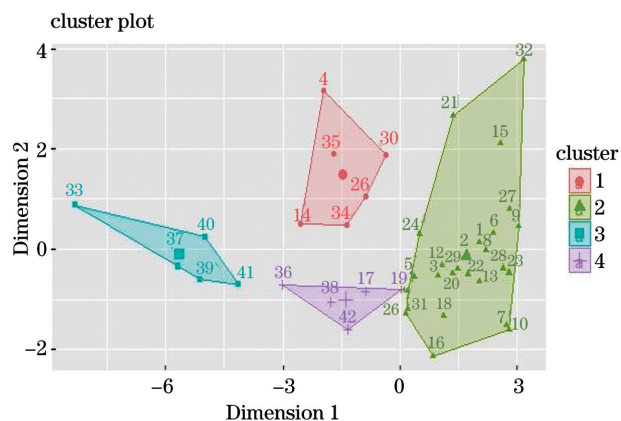


图 2 K-均值聚类结果

Fig. 2 K-means clustering results

由图 2 可知,当 $K=4$ 时,所有样品在二维平面中显著地被分为了 4 类,聚类结果如表 1 所示。

表 1 样品聚类结果表

Table 1 Clustering results of samples

Classification	Sample number
1	4 #、14 #、26 #、30 #、34 #、35 #
2	1 #、2 #、3 #、5 #、6 #、7 #、8 #、9 #、10 #、11 #、12 #、13 #、15 #、16 #、18 #、20 #、21 #、22 #、23 #、24 #、25 #、27 #、28 #、29 #、31 #、32 #
3	33 #、37 #、39 #、40 #、41 #
4	17 #、19 #、36 #、38 #、42 #

通过分析比较表 1 的聚类结果中样品各个元素含量的差异可知,第 1 类样品中 Ti 元素的平均含量是所有样品中最多的, TiO_2 是一种工业生产中非常重要的原料,也是性能最好的白色颜料,被广泛应用于纸张行业。在香烟燃烧过程中,香烟水松纸中的 Ti 元素流入烟灰中,故 Ti 元素的含量可以反映香烟水松纸中 TiO_2 的多少。第 1 类样品的品牌主要有长白山、芙蓉王、红双喜等;第 2 类样品中的特征

表 2 累计解释方差贡献率

Table 2 Contribution rate of cumulative explanatory variance

Component	Initial eigenvalue		Total variance of interpretation		Extract sum of squares load	
	Total	Variance / %	Accumulation / %	Total	Accumulation / %	Total / %
1	7.279	61.996	61.996	7.279	61.996	61.996
2	1.707	22.194	84.190	1.707	22.194	84.190
3	1.307	9.336	93.526	1.307	9.336	93.526
4	0.844	3.028	96.555			
5	0.761	2.433	98.988			

由表 2 可知,提取的前三个主成分累计贡献率达到了 93.526%,然后计算 42 个香烟烟灰样品在各主成分上的得分,即各元素变量对于 PC1、PC2、PC3 三个主成分的重要程度,同时绘制主成分得分图(图 3)。

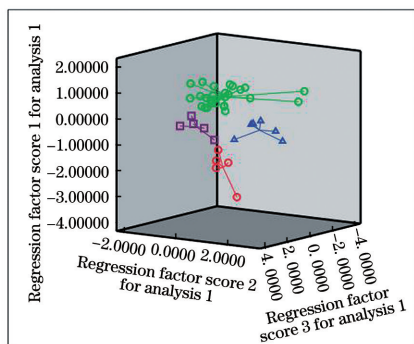


图 3 主成分得分图

Fig. 3 Principal component score

元素是 Zr,所有样品中只有第 2 类样品含有 Zr 元素,此类样品的品牌主要有黄鹤楼、白沙、云烟、玉溪等;第 3 类样品中金属微量元素的平均含量最少,说明烟草在种植加工和生产过程受到的污染较小,香烟质量较高,也反映出该类香烟档次较为高档。主要有中华、塔山等;第 4 类样品中 Ca 元素的平均含量高于其他类样品, CaCO_3 是一种很普遍的填料,常用于香烟水松纸的加工, Ca 元素含量高说明该类香烟水松纸主要填料为 CaCO_3 , 此类品牌有南京、中华、红塔山、白沙、红双喜等。对未知香烟进行检验,可大致根据上述分类方法对样品进行初步分类,缩小香烟品牌范围。

4.2 主成分分析

为了使上述聚类结果更具有说服力,用 K-均值聚类结果作为样品分类标签,利用主成分分析法对聚类结果进行三维可视化验证。通过主成分分析对全部 42 个香烟烟灰样品提取主成分,在综合考虑各个主成分的贡献率大小后,选择前三个贡献率最大的主成分,各主成分累计方差贡献率如表 2 所示。

42 个香烟烟灰样品依据其在不同主成分上的得分,在前三个主成分得分组成的三维空间中被明显地分为了 4 类,且组内距离较小,组间距离较大,各组在三维空间上被显著区分开来,验证了上述聚类方法的可靠性。

4.3 单因素方差分析

由于主成分分析法只提取前三个主成分来实现降维的目的,无法完全消除系统误差的影响,同时对样品主成分得分图的判断也会引入感官误差的影响。故利用单因素方差分析法从各个元素与聚类结果显著性的角度验证聚类结果的科学性。以各个元素为因变量,聚类结果作为因子,结果如表 3 所示,其中 F 为 F 检验值, df 为自由度。

表 3 单因素方差分析结果
Table 3 Results of one-way ANOVA

Element	Position	ANOVA				
		Sum of squares	df	Mean square	F	Significance
Pb	Between groups	1644.94	3.00	548.31	15.74	0.00
	Within group	1324.13	38.00	34.85		
	Total	2969.07	41.00			
Zr	Between groups	3161.29	3.00	1053.76	28.54	0.00
	Within group	1402.83	38.00	36.92		
	Total	4564.12	41.00			
Ba	Between groups	44210.94	3.00	14736.98	41.47	0.00
	Within group	13504.96	38.00	355.39		
	Total	57715.91	41.00			
Hg	Between groups	1582.79	3.00	527.60	32.33	0.00
	Within group	620.19	38.00	16.32		
	Total	2202.98	41.00			
Co	Between groups	337.33	3.00	112.44	2.00	0.13
	Within group	2133.17	38.00	56.14		
	Total	2470.50	41.00			
Cu	Between groups	11171.62	3.00	3723.87	13.33	0.00
	Within group	10614.29	38.00	279.32		
	Total	21785.91	41.00			
Zn	Between groups	269753.66	3.00	89917.89	6.54	0.00
	Within group	522482.82	38.00	13749.55		
	Total	792236.48	41.00			
Rb	Between groups	24233.79	3.00	8077.93	27.23	0.00
	Within group	11271.85	38.00	296.63		
	Total	35505.64	41.00			
Sr	Between groups	466776.87	3.00	155592.29	42.82	0.00
	Within group	138089.92	38.00	3633.95		
	Total	604866.79	41.00			
K	Between groups	8924000000.00	3.00	2975000000.00	4.62	0.01
	Within group	24470000000.00	38.00	643900000.00		
	Total	33390000000.00	41.00			
Ca	Between groups	40140000000.00	3.00	13380000000.00	15.39	0.00
	Within group	33040000000.00	38.00	869600000.00		
	Total	73190000000.00	41.00			

续表

Element	Position	ANOVA				
		Sum of squares	df	Mean square	F	Significance
Ti	Between groups	295571.14	3.00	98523.71	3.65	0.02
	Within group	1025183.26	38.00	26978.51		
	Total	1320754.41	41.00			
Mn	Between groups	4000895.75	3.00	1333631.92	23.64	0.00
	Within group	2143526.37	38.00	56408.59		
	Total	6144422.12	41.00			
Fe	Between groups	5894951.33	3.00	1964983.78	7.73	0.00
	Withingroup	9662295.15	38.00	254270.93		
	Total	15557246.48	41.00			

由表 3 可知,香烟烟灰样品各个元素与聚类结果之间的显著性水平除 Co 以外均小于 0.05,小于显著性水平的阈值,若原假设各个元素之间具有强相关性弱显著性,则可以拒绝原假设^[19],认为不同组别的各元素与聚类结果之间的差异均达到显著性水平。从元素的角度证明了该方法的准确性。

4.4 判别分析

经过上述 K-均值聚类分析后,只能做到对样品进行大致的分类,很难对未知样品做到准确的预判,故引入判别分析法建立判别函数模型。将 4.1 节中 K-均值聚类结果作为已知类别,使用逐步判别法对样品聚类结果进行分析。上述 4 个类别 Wilks Lambda 检验判别结果如表 4 所示。

表 4 Wilks Lambda 检验判别结果

Table 4 Test discriminant results of Wilks Lambda

Function	Wilks Lambda	Chi square	df	Signification
1 to 3	0.008	154.020	42	0.000
2 to 3	0.130	65.264	26	0.000
3	0.494	22.572	12	0.032

由表 4 可知,在逐步判别中共建立了三个判别函数,函数 1、2 的显著性水平均小于 0.05,函数 3 的显著性水平大于 0.05,这说明前两个判别函数显著成立^[20],故采用前两个函数作为判别函数,其特征值如表 5 所示。

表 5 表明了判别函数的累积贡献率和方差变异程度,判别函数 1 的方差贡献率达到了 79.7%,判别函数 2 的方差贡献率为 14.95%,判别函数 1 携带的信息远大于判别函数 2。故判别函数 1 可作为

表 5 判别函数特征值

Table 5 Eigenvalue of discriminant function

Function	Characteristic value	Percent of variance	Cumulative / %	Regular correlation
1	15.017	79.7	79.7	0.968
2	2.797	14.8	94.6	0.858

区分样品的主要判别依据。判别函数 1 与函数 2 之间典型相关性系数分别为 0.968 和 0.858,这表明样品在函数 1 和函数 2 这两个维度上具有显著差异。由此选择函数 1 和函数 2 建立联合分布图,如图 4 所示。

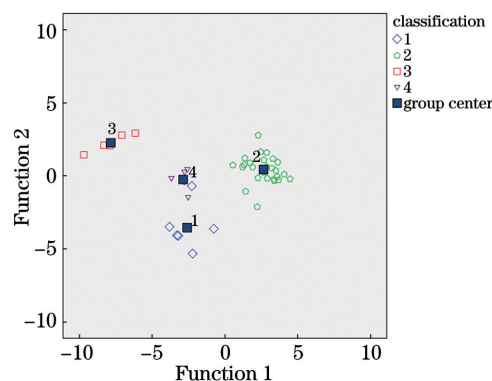


图 4 判别函数联合分布图

Fig. 4 Joint distribution of discriminant functions

图 4 中四类样品在函数 1、函数 2 的判别轴上区分明显。在起主要区分作用的函数 1 的维度上,四类样本之间的差异性显著,同类的样品都落在了同一区域。结果显示,样品回判正确率为 100%,说明该判别模型对样品的区分效果显著,将样品元素含量输入各变量中,根据其在联合分布图上反映的

位置找到与之距离最近的分组质心即可完成对未知样品的准确分类。样品回判验证结果如表 6 所示。

表 6 样品回判输出表

Table 6 Output table of sample regression

Item	Classification	Forecast group member				Total
		1	2	3	4	
Count	1	6	0	0	0	6
	2	0	26	0	0	26
	3	0	0	5	0	5
	4	0	0	0	5	5
Initial	1	100.0	0.0	0.0	0.0	100.0
	2	0.0	100.0	0.0	0.0	100.0
	3	0.0	0.0	100.0	0.0	100.0
	4	0.0	0.0	0.0	100.0	100.0

5 结 论

本文借助 X 射线荧光光谱仪对 42 个香烟烟灰样品成分及含量进行了快速无损检测,建立了一种鉴别香烟烟灰成分的方法。首先对 X 射线荧光光谱数据进行标准化处理,通过组内误差平方和法确定 K 的最佳取值。而后对样品进行 K 均值聚类,实现了对香烟烟灰样品的聚类区分。通过对样品提取主成分后进行主成分分析,本文方法对样品的正确分类有了进一步的验证,所绘制的三维散点图使得各样本与各类别之间的关系更加直观,同时单因素方差分析法验证了聚类结果与各个元素之间的显著性关系。最后建立了判别函数模型,借助判别函数进行回判,得出分类结果其归类正确率为 100% 的结论。对于现场提取到的未知香烟烟灰物证,可通过该方法进行快速分类,从而提高检验效率,为侦查提供帮助。在后续的研究中,会加入神经网络等深度学习模型,对现有数据进行进一步发掘和探索。

参 考 文 献

- [1] Yang M N, Jiang H, Zhong Y. Study on the neutron activation analysis of cigarette evidence [J]. Guangdong Public Security Science and Technology, 2017, 25(2): 12-17, 22.
杨敏男,姜红,钟宇. 中子活化分析法检验香烟物证的研究[J]. 广东公安科技, 2017, 25(2): 12-17, 22.
- [2] Jiang H. Evidence examination of cigarettes [M]. Beijing: Chinese People's Public Security University Press, 2018:201-202.
姜红. 香烟物证检验[M]. 北京: 中国人民公安大学

出版社, 2018:201-202.

- [3] Ma S N, Wang J M, Feng Y J, et al. Improvement of pretreatment method for determination of metal elements in cigarette ash by atomic absorption spectrometry[J]. Journal of Light Industry, 2019, 34(5): 32-39.
马胜楠,王建民,冯亚婕,等. 原子吸收法测定烟灰中金属元素含量的前处理方法改进[J]. 轻工学报, 2019, 34(5): 32-39.
- [4] Cui D S, Liu X X. ICP-MS determined 39 elements in cigarette, ash and filter tip of a brand and preliminarily quantified the amount of elements consumed by smokers[J]. Studies of Trace Elements and Health, 2009, 26(4): 53-54, 57.
崔德松,刘玺祥. ICP-MS 测定某品牌香烟和烟灰以及过滤嘴中 39 种元素并初步定量给出吸烟者摄入元素量的探讨[J]. 微量元素与健康研究, 2009, 26(4): 53-54, 57.
- [5] Pérez-Bernal J L, Amigo J M, Fernández-Torres R, et al. Trace-metal distribution of cigarette ashes as marker of tobacco brands [J]. Forensic Science International, 2011, 204(1/2/3):119-125.
- [6] Han J T. Quantitative analysis for metallic elements in tobacco based on LIBS technique [D]. Lanzhou: Northwest Normal University, 2012:3.
韩见同. 烟草中金属元素的 LIBS 技术定量分析[D]. 兰州: 西北师范大学, 2012: 3.
- [7] Zhao L, Chen X Y, Li F C, et al. A preliminary study of mineral components of Chinese-produced cigarettes [J]. Acta Petrologica et Mineralogica, 2009, 28(2): 135-140.
赵莉,陈相宇,李福春,等. 国产香烟矿物组成的初步研究[J]. 岩石矿物学杂志, 2009, 28(2): 135-140.
- [8] Garg A N, Singh V, Chutke N L, et al. Trace

- element characteristics of Indian cigarette tobacco by instrumental neutron activation analysis [J]. *Journal of Radioanalytical and Nuclear Chemistry*, 1995, 195(1): 161-172.
- [9] Wu Q H, Li J, Zhang Z Y. Discrimination of cigarette ash by SEM/EDS [J]. *Chinese Journal of Forensic Sciences*, 2018(1): 76-81.
吴清华, 李军, 张振宇. 扫描电镜/能谱法鉴别香烟灰的初探 [J]. *中国司法鉴定*, 2018(1): 76-81.
- [10] Fu J Z, Jiang H, Li Y, et al. Rapid XRF test of cigarette ash based on multivariate statistical analysis [J]. *Laser Technology*, 2020, 44(6): 710-715.
付钧泽, 姜红, 李意, 等. 基于多元统计分析的香烟烟灰 XRF 快速检验 [J]. *激光技术*, 2020, 44(6): 710-715.
- [11] Huang H L, Dai Y, Sun W M, et al. Energy spectrum analysis on the chemical ingredients of cigarette soot [J]. *Popular Science & Technology*, 2018, 20(5): 34-36.
黄洪澜, 戴宇, 孙炜蒙, 等. 能谱分析卷烟灰烬化学成分 [J]. *大众科技*, 2018, 20(5): 34-36.
- [12] Ma X, Jiang H, Yang J Q. Examination of plastic pack belts (ropes) via X-ray fluorescence spectrometry combined with multivariate statistical analysis [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2019, 56(22): 223005.
马泉, 姜红, 杨佳琦. X 射线荧光光谱结合多元统计分析塑料打包带(绳) [J]. *激光与光电子学进展*, 2019, 56(22): 223005.
- [13] Sapkota Y, McDonald L M, Griggs T C, et al. Portable X-ray fluorescence spectrometry for rapid and cost-effective determination of elemental composition of ground forage [J]. *Frontiers in Plant Science*, 2019, 10: 317.
- [14] Gao J, Sheng C, Shen R X, et al. Determination of inorganic elements in particulate matter by wavelength dispersive X-ray fluorescence spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2018, 37(7): 809-812.
高捷, 盛成, 申如香, 等. X 射线荧光光谱分析测定环境空气中无机元素 [J]. *分析实验室*, 2018, 37(7): 809-812.
- [15] Liu W. Experimental study on fluorescent X-ray spectrum analysis for ferruginous marl [J]. *Journal of Anhui University of Technology (Natural Science)*, 2012, 29(1): 45-48.
刘伟. 含铁尘泥 X 荧光光谱分析方法的试验研究 [J]. *安徽工业大学学报(自然科学版)*, 2012, 29(1): 45-48.
- [16] Wang L, Zhang J Q, Hua B. Determination of Zn, Al, Mg, Si, Fe, Ti, Ca, Zr, and Ce components in zinc aluminum magnesium alloy by X ray fluorescence spectrometry [J]. *Chinese Journal of Analysis Laboratory*, 2017, 36(6): 738-741.
王凌, 张家琪, 华霖. X 射线荧光光谱法测定锌铝镁合金中锌, 铝, 镁, 硅, 铁, 钛, 钙, 锆和铈 [J]. *分析实验室*, 2017, 36(6): 738-741.
- [17] He X L, Chen L B, Wang J F, et al. Raman spectroscopy analysis of plastic steel window based on K nearest neighbors algorithm [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(5): 053001.
何欣龙, 陈利波, 王继芬, 等. 基于 K 近邻算法的塑钢窗拉曼光谱分析 [J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(5): 053001.
- [18] Fu J Z, Jiang H, Chen Y T, et al. A study on test of tipping paper with Fourier transform infrared spectroscopy [J]. *China Pulp & Paper Industry*, 2017, 38(20): 43-48.
付钧泽, 姜红, 陈煜太, 等. 傅里叶变换红外光谱法检验香烟水松纸的研究 [J]. *中华纸业*, 2017, 38(20): 43-48.
- [19] Fu Y Y, Tian Z K, Li Y M. Regression interpretation and hypothesis test of ANOVA [J]. *Statistics & Decision*, 2019(8): 77-80.
傅莺莺, 田振坤, 李裕梅. 方差分析的回归解读与假设检验 [J]. *统计与决策*, 2019(8): 77-80.
- [20] He Y, Wang J F. Rapid nondestructive identification of wood lacquer using Raman spectroscopy based on characteristic-band-Fisher-K nearest neighbor [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2020, 57(1): 013001.
何亚, 王继芬. 基于特征波段-Fisher-K 近邻的木器漆拉曼光谱的快速无损鉴别 [J]. *激光与光电子学进展*, 2020, 57(1): 013001.