

激光与光电子学进展

Russian roulette 优化小波算法在 X 射线荧光光谱去噪中的应用

郝军^{1,2}, 李福生^{3,4*}, 杨婉琪^{3,4}, 杨本永⁵, 王清亚², 曹杰^{1,2}¹东华理工大学核技术应用教育部工程研究中心, 江西 南昌 330013;²东华理工大学核资源与环境国家重点实验室, 江西 南昌 330013;³电子科技大学自动化工程学院人工智能及高端装备研究中心, 四川 成都 611731;⁴电子科技大学长三角研究院(湖州), 浙江 湖州 313001;⁵中国科学院安徽光学精密机械研究所光学遥感中心, 安徽 合肥 230031

摘要 小波去噪是效果较好的去噪算法,小波函数和分解等级的选择对去噪质量影响很大,但利用小波函数对 X 射线荧光光谱去噪存在优化困难。针对这一问题,提出了一种基于 Russian roulette 优化小波算法用于 X 射线光谱去噪。以土壤中 Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Pb 等 8 个重金属元素定量模型的的决定系数(R^2)求和为优化目标,通过 Russian roulette 优化策略更新小波函数和分解等级,经过设定的迭代次数后,选出实际土壤样品光谱较优的小波函数和分解等级。该方法在 55 个国家标准物质土壤样品的 30 s 测量的 X 射线荧光光谱进行验证,优化后 8 个元素的 R^2 均有所提高,8 个元素的定量模型 R^2 之和从 7.8383 增大到 7.8704。这将为小波去噪在 X 射线光谱的元素快速测量提供一种可选择的方案。

关键词 X 射线光谱; Russian roulette 优化; 小波去噪; 决定系数

中图分类号 TN29;TN247;TP18

文献标志码 A

DOI: 10.3788/LOP222994

X-ray Fluorescence Spectral Denoising Analysis Based on the Russian Roulette Optimized Wavelet Algorithm

Hao Jun^{1,2}, Li Fusheng^{3,4*}, Yang Wanqi^{3,4}, Yang Benyong⁵, Wang Qingya², Cao Jie^{1,2}¹Engineering Research Center of Nuclear Technology Application, Ministry of Education, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China;²State Key Laboratory of Nuclear Resources and Environment, East China University of Technology, Nanchang 330013, Jiangxi, China;³Research Center for Intelligent Equipment, School of Automation Engineering, University of Electronic Science and Technology of China, Chengdu 611731, Sichuan, China;⁴Yangtze Delta Region Institute (Huzhou), University of Electronic Science and Technology of China, Huzhou 313001, Zhejiang, China;⁵Center for Remote Sensing, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei 230031, Anhui, China

Abstract Compared with other denoising algorithms, wavelet denoising is preferable. The wavelet function and decomposition level greatly influence the quality of denoising; however, determining the wavelet function and decomposition level is challenging in actual X-fluorescence spectral denoising. This paper proposes a wavelet algorithm based on Russian roulette optimization for X-ray spectral denoising to address this problem. The summation of the coefficients of determination of the quantitative models (Cr, Mn, Co, Ni, Cu, Zn, As, and Pb for soil samples) R^2 is considered as the optimization objective. The Russian roulette optimization strategy updates the wavelet function and decomposition level. Subsequently, after the number of iterations is selected, the optimal wavelet function and decomposition level of each soil sample spectrum are selected. The approach is validated on the X-ray fluorescence spectra

收稿日期: 2022-11-08; 修回日期: 2022-12-28; 录用日期: 2023-02-08; 网络首发日期: 2023-02-18

基金项目: 国家自然科学基金(41875042)

通信作者: *lifusheng@uestc.edu.cn

of 55 certified reference soil samples. The R^2 value of all eight heavy metals is higher after optimization, and the sum of the R^2 values of the quantitative models of the eight elements increases from 7.8383 to 7.8704. This technique can be used as an alternative for wavelet denoising applied in rapid elemental measurements.

Key words X-ray spectroscopy; Russian roulette optimization; wavelet denoising; coefficient of determination

1 引言

X 射线荧光光谱仪具备全谱测量、无损、经济等优点,已成为较好的快速无损测量技术之一^[1-5]。然而,由于 X 射线荧光光谱仪采用多通道脉冲幅度计数技术,短时间测量 X 射线荧光光谱中含有较多随机噪声,这降低了 X 射线荧光光谱分析仪定性和定量性能,实现较准确的去噪成为亟需解决的问题^[4,6]。X 射线荧光光谱成分构成主要包括元素特征 X 射线光谱、阳极靶材的散射峰、空气中 Ar 峰、堆积脉冲等^[5],因此去除噪声时选择不合适的算法会使有用的光谱信息畸变失真,影响利用光谱开展的定性、定量反演精度。

新的光谱去噪算法不断出现,目前主要的去噪思路分为以下几种:局部拟合获取局部信号的方法,如 Savitzky-Golay 滤波^[7];通过信号重构和分离的方法,设置合理的阈值将噪声信号舍弃,从而重构有用信息的光谱信号,如小波去噪^[8]、变分模态分解去噪^[9];基于深度学习的方法,对去噪后信号进行训练,如神经网络去噪^[10]。其中,小波去噪由于具有多分辨率分析、低熵性、去相关性等优点^[11],在很多种类光谱去噪中也取得较好的应用效果。X 射线荧光光谱中噪声未知,这造成了利用小波去噪时小波函数和分解等级优化的困难,但小波函数和分解等级的选择对去噪的质量影响很大。土壤中的元素包含元素种类多,因此土壤的 X 射线荧光光谱峰值多而杂^[12],这给利用小波去噪较准确地分隔噪声从而还原纯净光谱信号造成困难。

针对小波去噪在土壤样品 X 射线荧光光谱应用中小波函数和分解等级的选择问题,本文提出了一种基于 Russian roulette 优化策略的小波去噪算法用来提高光谱质量。首先,利用手持式 X 射线荧光分析仪采集 55 个国家标准物质土壤样品的光谱,测试时间为 30 s。然后,执行基于 Russian roulette 优化策略的小波去噪算法^[13],优化出针对当前采集信号的较优的小波函数和分解等级。最后,将 8 种重金属元素的优化后的模型确定度系数与不去噪的进行对比,确定所提算法的有效性。

2 原理与方法

2.1 小波去噪算法

小波去噪是基于小波变换和阈值规则实现的信号去噪方法。小波是通过平移或拉伸来满足特定条件形式的函数而产生的函数族^[14]:

$$\psi_{j,k}(t) = \frac{1}{\sqrt{2^j}} \psi\left(\frac{t-2^j k}{2^j}\right), \quad (1)$$

$$\varphi_{j,k}(t) = \frac{1}{\sqrt{2^j}} \varphi\left(\frac{t-2^j k}{2^j}\right), \quad (2)$$

式中: $\psi(t)$ 为小波基; $\varphi(t)$ 为尺度函数; 2^j 和 $2^j k$ 分别为尺度参数和平移参数; $j, k \in Z$ 。信号 f 分解的近似系数 $a_j[k]$ 和细节系数 $d_j[k]$ 可表示为

$$a_j[k] = \langle f, \varphi_{j,k} \rangle, \quad (3)$$

$$d_j[k] = \langle f, \psi_{j,k} \rangle. \quad (4)$$

进行小波变换后去噪采用柯西先验的严格贝叶斯方法,该方法假设测量符合独立的混合模型的先验分布^[15]。小波去噪方法“Bayes”方法的阈值规则可分为 4 种“Median”、“Mean”、“Soft”、“Hard”^[16]。本研究采用的阈值规则是“Mean”。小波函数和分解等级对小波去噪影响最大,因此需重点对这 2 个参数优化。

2.2 Russian roulette 优化策略的小波去噪算法

元素含量定量模型预测值与参考值之间的决定系数(R^2),间接地反映了光谱中的噪声。 R^2 的计算公式^[17](R^2 反映光谱数据与含量之间的相关性)为

$$R^2 = 1 - \frac{\sum (y - \hat{y})^2}{\sum (y - \bar{y})^2}, \quad (5)$$

式中: y 为元素含量参考值; \hat{y} 为定量模型的预测值; \bar{y} 为元素含量参考值的平均值。对含有噪声的光谱而言,当减少噪声,同时不改变光谱有用信号时,所建立的定量模型预测值与参考值之间相关性更高。在 Russian roulette 优化策略的小波去噪算法流程中,以土壤中重金属元素 Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Pb 等定量模型 R^2 的提高为优化目标,基于 Russian roulette 优化策略不断更新小波函数和分解等级,从而选择出最适合当前样品的 X 射线光谱的小波去噪用小波函数和分解等级。

图 1 为 Russian roulette 优化策略的小波去噪算法流程图。首先,根据重构光谱优化的小波函数和分解等级确定实际土壤样品上的初始小波函数和分解等级。然后,进入小波函数和分解等级优化的循环中。当设置的迭代次数结束时,全部的小波函数和分解等级即为优化后的结果。迭代次数是根据去噪的样品数目、优化的小波函数个数以及分解等级个数进行确定的。样品数目越多,完成小波函数和分解等级的优化所需迭代次数也越多。每次的循环迭代中,利用当前的小波函数和分解等级的小波去噪方法对土壤样品的 X 射线荧光光谱进行去噪;若土壤中重金属元素 Cr、

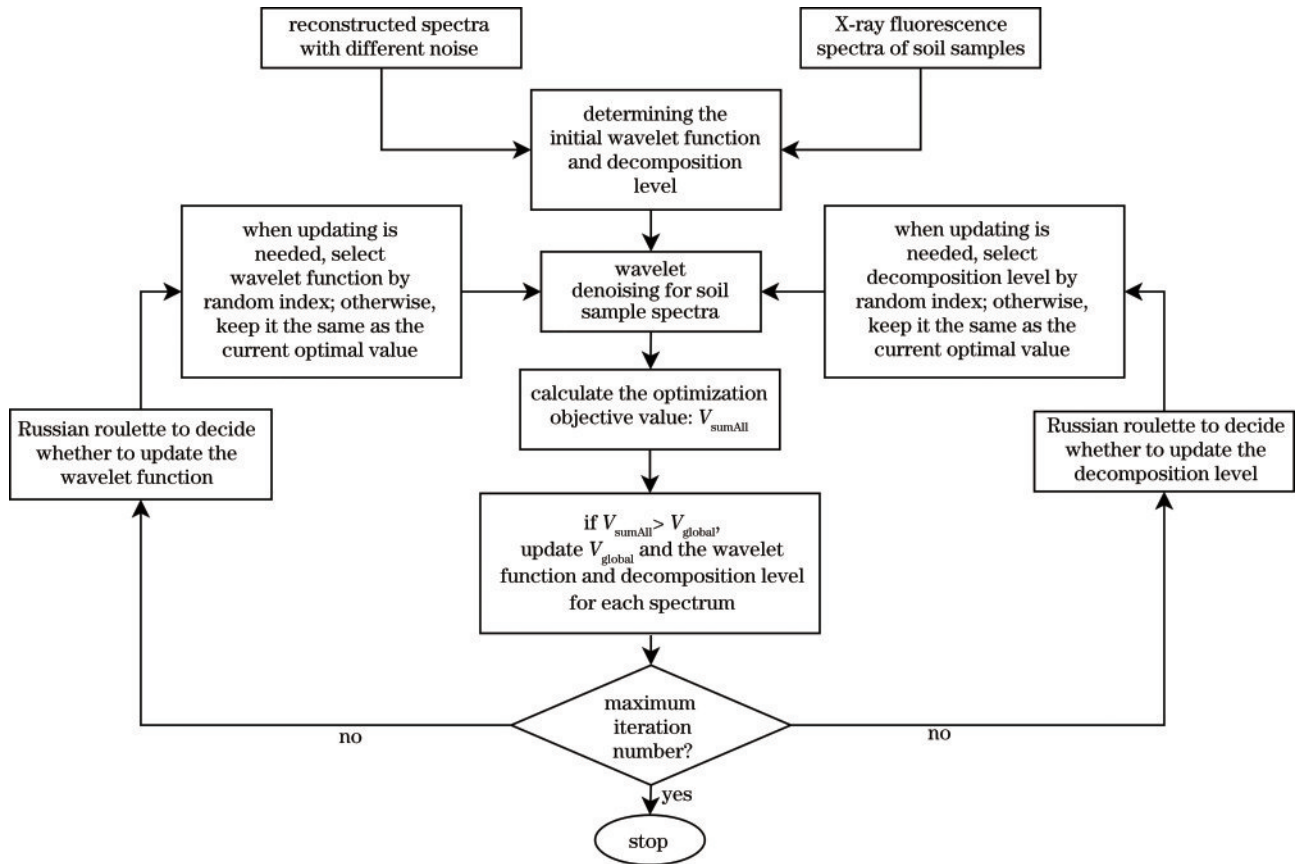


图 1 Russian roulette 优化小波去噪算法流程图

Fig. 1 Flow chart of Russian roulette optimized wavelet denoising algorithm

Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Pb 等的偏最小二乘 (PLS) 模型的 R^2 求和 (V_{sumAll}) 大于全局的求和 (V_{global}), 则将本次迭代的小波函数和分解等级分配给全局小波函数和分解等级, 同时更新 V_{global} 为当次的求和结果; 如果没有达到最大迭代次数, 则执行 Russian roulette, 根据产生随机数与保留概率的关系, 确定当次迭代中每个样品的小波函数和分解等级, 若随机数大于保留概率, 小波函数和分解等级分别从优化空间中随机选择一个, 若随机数小于或等于保留概率, 则小波函数和分解等级与当前迭代最优结果保持一致, 从而对每个土壤样品的小波去噪给定一个小波函数和分解等级, 产生新的当前小波函数和分解等级, 进行新的循环。

2.3 设备与样品

手持式 X 射线荧光光谱仪 TS-XH4000-G (中国泰克松德能源科技有限公司), 配 Amptek SDD 探测器和银靶材 X 射线光管 (美国莫克思泰克有限公司)。探测器的能量分辨率约为 125 eV, 光管的最大电压为 50 kV, 最大功率为 4 W。实验所用的样品为国家标准物质土壤样品 55 个。为增加样品典型性, 所选土壤样品包括 GSS 系列土壤成分分析标准物质 GSS7、GBW 系列土壤成分分析标准物质 GBW70006 和 GSD 水系沉积物成分分析标准物质 GSD28。

GSS7 是广东徐闻玄武岩砖红壤, GSD28 是在特

殊景观区及重要成矿带采集的水系沉积物样品, GBW70006 是来自水源地区的土壤物质。样品经晾干、除杂、粗碎后过 1 mm 筛, 堆锥混合, 120 °C 烘 24 h, 去负水、灭活, 用高铝瓷球磨机磨至 -0.074 mm 占 99% 以上。从最小包装瓶中随机抽取 18 瓶, 采用原子吸收, X 射线荧光或中子活化法对不同含量和性质的代表性元素进行双份分析, 用套合方差分析进行检验, 证明样品均匀性良好, 分析最小取样量为 0.1 g^[18], 经多年稳定性考核证明样品稳定性良好, 制备好的土壤样品密度为 1.2 g/cm³。测试时采集时间为 30 s, 管电压为 38 kV, 管电流为 36 μA。样品中被研究元素的主要特征谱线、能量峰位如表 1 所示。

3 分析与讨论

3.1 X 射线荧光重构光谱初始小波函数和分解等级的确定

土壤样品 X 荧光光谱中存在特征 X 射线、光谱基线、空气 Ar 特征 X 射线、阳极靶材散射峰以及随机噪声等, X 射线荧光重构光谱将光谱中的这些部分分别模拟构成的实测样品光谱的仿真光谱^[5]。这些噪声光谱可根据实际测试样品光谱进行模拟, 为不同应用场景下的去噪算法评估提供较准确依据。图 2 为手持式 X 射线荧光分析仪实际检测土壤样品 GSS7、GSD28、

表 1 土壤样品中被研究元素的主要特征谱线、能量峰位

Table 1 Main characteristic X-ray lines and energy peak positions of the studied elements in soil samples

Element	Characteristic X-ray	Peak energy /keV	Element	Characteristic X-ray	Peak energy /keV
Cr	CrK α , CrK β	5.41, 5.95	Cu	CuK α , CuK β	8.04, 8.907
Mn	MnK α , MnK β	5.895, 6.49	Zn	ZnK α , ZnK β	8.63, 9.572
Co	CoK α , CoK β	6.925, 7.65	As	AsK α , AsK β	10.532, 11.729
Ni	NiK α , NiK β	7.47, 8.265	Pb	PbL α , PbL β	10.549, 12.61

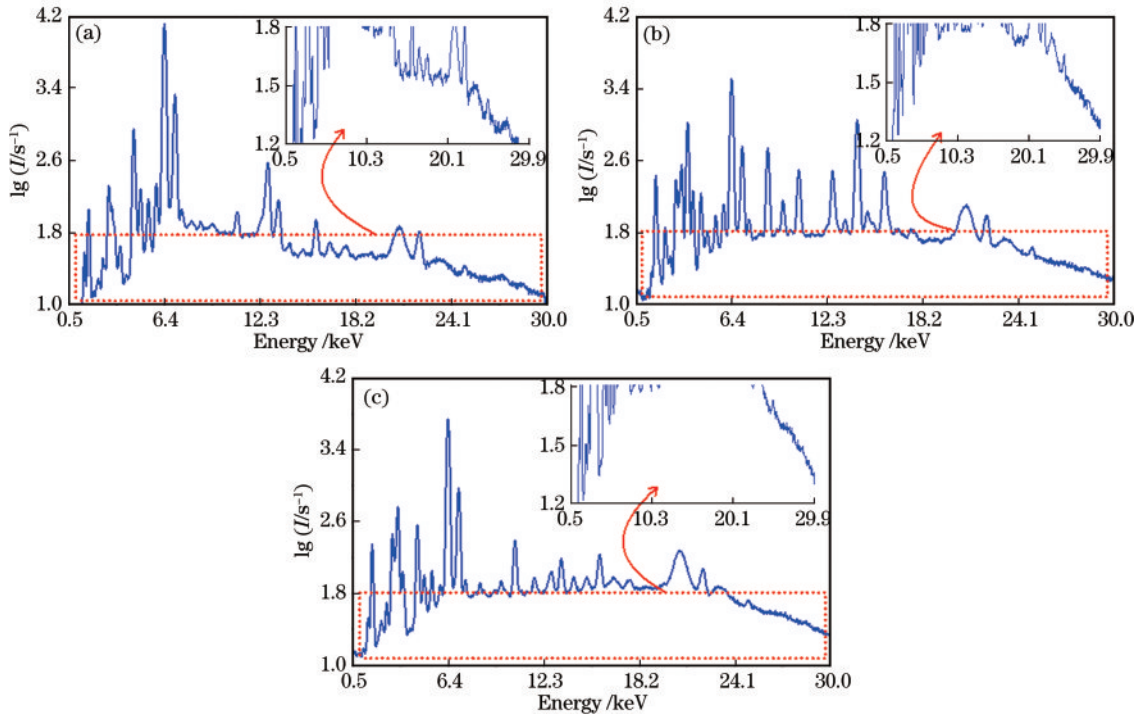


图 2 手持式 X 射线荧光分析仪实际采集土壤样品光谱。(a) GSS7; (b) GSD28; (c) GBW70006

Fig. 2 Spectra of actual collection of soil samples by hand-held X-ray fluorescence analyzer. (a) GSS7; (b) GSD28; (c) GBW70006

GBW70006 等光谱,其中 I 为光谱计数率。将噪声水平与 X 射线荧光重构光谱噪声水平进行对比,确定 3 种类型土壤样品的噪声水平等级。GSS7 接近输出信噪比为 60 dB, GSD28 接近输出信噪比为 50 dB, GBW70006 接近输出信噪比为 55 dB。根据重构光谱中对应噪声水平的优化小波函数和分解等级,设定为同一种类型土壤样品的初始小波函数和分解等级。

3.2 Russian roulette 优化策略小波去噪算法在实际土样 X 射线荧光光谱上应用

Russian roulette 优化策略小波去噪算法的实现基于 Matlab 程序。设定的循环次数为 3000, 初始 8 个元素定量的 R^2 设为负无穷大。参与定量的 X 射线光谱通道变量采用竞争性自适应重加权采样法选出^[19], 各变量个数如表 2 所示。备选优化小波函数有 db 系列、sym 系列、coif 系列、haar 系列、dmey 系列、bior 系列、rbio 系列、fk 系列。分解等级为从 2 到 10 的整数, Russian roulette 优化策略用来更新小波函数和分解等级, 由于已经设置小波函数和分解等级可能比较接近最优值, 通过这种方式以更大概率保留原来的选择最优解。这种随机选优在现实情况样品比较多时应用,

表 2 竞争性自适应重加权采样法选出的 8 个元素相关的 X 荧光光谱变量个数

Table 2 Number of X-fluorescence spectral variables associated with the eight elements selected by competitive adaptive reweighted sampling

Element	Number of variables	Element	Number of variables
Cr	29	Cu	17
Mn	13	Zn	15
Co	80	As	23
Ni	19	Pb	15

有利于在计算能力有限的情况下获得较好的目标值。

Russian roulette 的策略: 首先, 产生 2 个随机整数作为索引来选择小波函数和分解等级。然后, 根据产生的第 3 个范围在 (0, 1) 的随机数与 p 比较大小 (p 为保留原来小波函数和分解等级不变化的概率, 这里设置为 0.4), 若产生第 3 个随机数小于 p , 则对当前样品保留原来的小波函数和分解等级; 若产生第 3 个随机数大于 p , 则将产生的前 2 个随机整数作为索引更新小波函数和分解等级, 从而根据全局最优值与当前最优

值进行比较。最后,选出对当前采集光谱较好的小波去噪所需的小波函数和分解等级。

图 3 为 Russian roulette 优化过程中目标函数值变

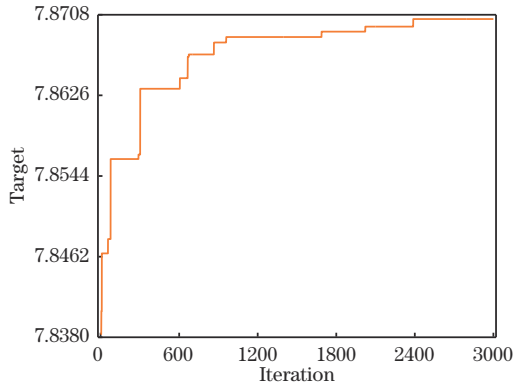


图 3 Russian roulette 优化过程中目标值变化
Fig. 3 Variation of objective values during Russian roulette optimization

化,经过 3000 次迭代,8 个元素的定量模型 R^2 之和从 7.8383 增大到 7.8704。迭代过程中 8 个元素含量反演模型的 R^2 变化如图 4 所示。优化过程中,8 个元素的单个 R^2 并不是全部升高,呈现出比较复杂的趋势,只有 Cu 元素一直呈现上升趋势,最后略微下降。根据以上分析,Russian roulette 迭代优化过程,寻求的是所有 8 个元素定量模型综合 R^2 值最大,并不是某一个元素的 R^2 值最大。以 8 个元素的综合 R^2 值最大作为标准,对实际光谱信号去噪考虑整个光谱,将有利于优化出与没有噪声纯净光谱更接近的光谱。

3.3 小波去噪优化前后的对比

土壤样品去噪前后 X 射线荧光光谱对比图如图 5 所示。由图 5 可知,采用 Russian roulette 优化策略的小波去噪算法后,在信号比较弱的情况下也实现了较好的平滑去噪。GSS7、GSD28、GBW70006 等 3 个土壤样品元素种类和含量存在差异,其 X 射线荧光光谱峰值的个数和位置以及基线是千差万别的,采用

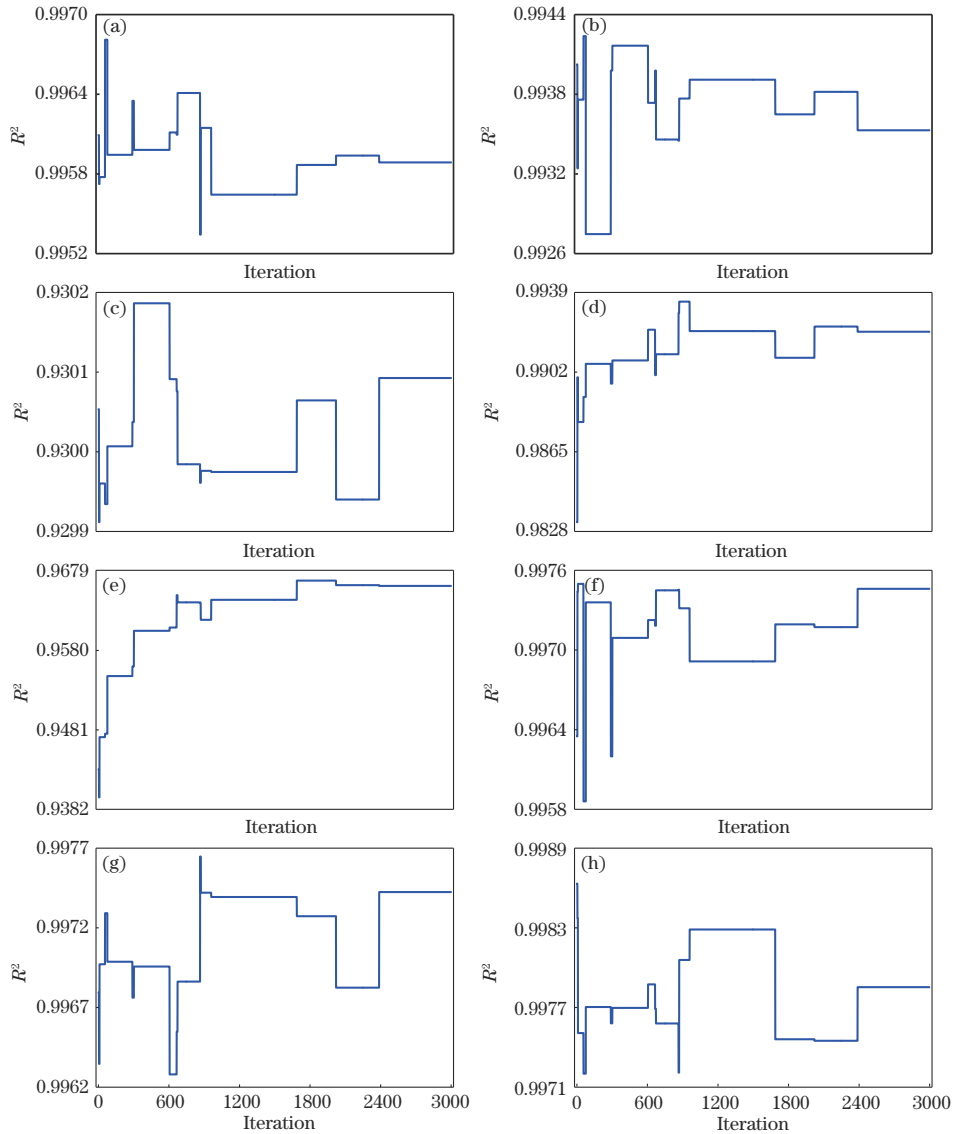


图 4 8 个元素含量反演模型 R^2 的变化。(a) Cr; (b) Mn; (c) Co; (d) Ni; (e) Cu; (f) Zn; (g) As; (h) Pb

Fig. 4 Changes in the R^2 of the content inversion models for the eight elements. (a) Cr; (b) Mn; (c) Co; (d) Ni; (e) Cu; (f) Zn; (g) As; (h) Pb

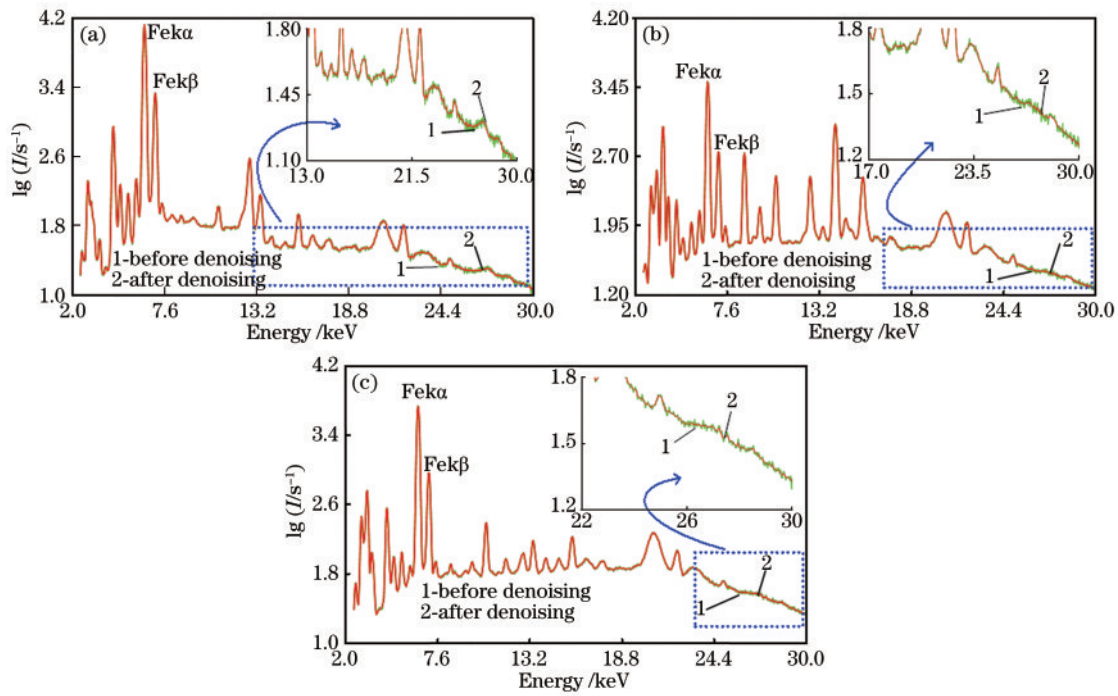


图 5 土壤样品去噪前后 X 射线荧光光谱对比图。(a)GSS7;(b)GSD28;(c)GBW70006

Fig. 5 Comparison of X-ray fluorescence spectra of soil samples before and after denoising. (a) GSS7; (b) GSD28; (c) GBW70006

Russian roulette 优化策略的小波去噪算法针对每个土壤样品光谱实现小波函数和分解等级优化。如果不经过小波去噪,8 个元素定量模型 R^2 之和为 7.7861。经过优化后,所采集光谱的 8 个元素定量模型 R^2 之和从采用初始小波函数和分解等级时的 7.8383 增大到 7.8704,当光谱所含噪声抖动变少时, R^2 变大。对比不经过优化与经过优化的小波去噪光谱,8 个元素定

量模型综合 R^2 的提高,说明 Russian roulette 优化后的小波去噪进一步增大了 X 射线荧光光谱的信噪比。表 3 为 Russian roulette 优化策略下土壤样品 X 荧光光谱小波去噪前后的 8 个元素 PLS 模型的 R^2 。对比优化前后的结果, R^2 都有所提高,证明选出的小波函数滤去 X 射线荧光光谱中的部分噪声,同时没有造成太大的光谱畸变^[5]。

表 3 Russian roulette 优化下土壤样品 X 荧光光谱小波去噪前后的 8 个元素 PLS 模型的 R^2

Table 3 R^2 comparison of quantitative PLS models of eight elements before and after denoising X-fluorescence spectra of soil samples by roulette optimized wavelet algorithm

Denoising condition	Cr	Mn	Co	Ni	Cu	Zn	As	Pb
R^2 before denoising	0.9956	0.9934	0.9299	0.9809	0.8983	0.9959	0.9953	0.9967
R^2 after denoising	0.9959	0.9935	0.9301	0.9921	0.9661	0.9975	0.9974	0.9979

4 结 论

提出了一种基于 Russian roulette 优化的小波算法用于 X 射线光谱去噪。该方法以土壤中 Cr、Mn、Co、Ni、Cu、Zn、As、Pb 等 8 个重金属元素定量模型的 R^2 求和为优化目标,通过 Russian roulette 的优化策略更新小波函数和分解等级,经过多次迭代后,选出实际土壤样品光谱最优的小波函数和分解等级。该方法在 55 个国家标准物质土壤样品的 30 s 测量的 X 射线荧光光谱进行验证,8 个元素的定量模型 R^2 之和从 7.8383 增大到 7.8704,优化后 8 个元素的 R^2 均有所提高。小波去噪是较好的去噪算法,小波函数和分解等级的选择对去噪的质量影响很大。与网格搜索优化相比,通过 Russian roulette 优化小波算法保留已优化的全局小波函数和分

解等级,同时有一定概率不断更新小波函数和分解等级寻找更优的结果,使得在计算量少的情况下也可能获得较优的去噪效果,所提的优化策略为小波去噪在 X 射线光谱的元素快速测量提供一种可选择的方案。

参 考 文 献

- [1] Ou X, Qin X, Huang B, et al. High-resolution X-ray luminescence extension imaging[J]. Nature, 2021, 590 (7846): 410-415.
- [2] Adebisi F M, Ore O T. EDXRF analysis and risks assessment of potentially toxic elements in sand fraction (tailing) of Nigerian oil sands[J]. Energy, Ecology and Environment, 2021, 6(3): 258-270.
- [3] 陈静允, 杨如意, 赵帅, 等. X 射线荧光光谱法快速测定费托蜡中铁[J]. 分析试验室, 2021, 40(3): 296-300.

- Chen J Y, Yang R Y, Zhao S, et al. Fast quantitative determination of Fe element in Fischer-Tropsch wax by X-ray fluorescence spectrometry[J]. Chinese Journal of Analysis Laboratory, 2021, 40(3): 296-300.
- [4] Akbulut S, Cevik U, Van A A, et al. Precision and accuracy of ST-EDXRF performance for As determination comparing with ICP-MS and evaluation of As deviation in the soil media[J]. Chemosphere, 2014, 96: 16-22.
- [5] 吉昂, 卓尚军, 李国会. 能量色散 X 射线荧光光谱[M]. 北京: 科学出版社, 2011.
- Ji A, Zhuo S J, Li G H. Energy dispersive X-ray fluorescence spectrum[M]. Beijing: Science Press, 2011.
- [6] Kulal C, Padhi R K, Venkatraj K, et al. Study on trace elements concentration in medicinal plants using EDXRF technique[J]. Biological Trace Element Research, 2020, 198(1): 293-302.
- [7] Hao J, Li F S, Wang Q Y, et al. Quantitative analysis of trace elements of silver disturbed by pulse pile up based on energy dispersive X-ray fluorescence (EDXRF) technique[J]. Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment, 2021, 1013: 165672.
- [8] Srivastava M, Anderson C L, Freed J H. A new wavelet denoising method for selecting decomposition levels and noise thresholds[J]. IEEE Access, 2016, 4: 3862-3877.
- [9] Bian X H, Wu D Y, Zhang K, et al. Variational mode decomposition weighted multiscale support vector regression for spectral determination of rapeseed oil and rhizoma alpiniae officinarum adulterants[J]. Biosensors, 2022, 12 (8): 586.
- [10] Tao L, Zhu C, Song J W, et al. Low-light image enhancement using CNN and bright channel prior[C]// 2017 IEEE International Conference on Image Processing (ICIP), September 17-20, 2017, Beijing, China. New York: IEEE Press, 2018: 3215-3219.
- [11] 孙国栋, 秦来安, 程知, 等. 小波去噪在成像激光雷达仿真信号中的应用[J]. 激光与光电子学进展, 2017, 54 (9): 090102.
- Sun G D, Qin L A, Cheng Z, et al. Application of wavelet noise reduction for simulated signals of imaging lidar[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2017, 54(9): 090102.
- [12] 章炜, 张玉钧, 陈东. 土壤重金属镍元素的 X 射线荧光定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2012, 49(1): 013002.
- Zhang W, Zhang Y J, Chen D. Quantitative analysis of nickel in soil samples using X-ray fluorescence spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2012, 49(1): 013002.
- [13] Lyne A M, Girolami M, Atchadé Y, et al. On Russian roulette estimates for Bayesian inference with doubly-intractable likelihoods[J]. Statistical Science, 2015, 30 (4): 443-467.
- [14] 陈玉东. 地球物理信息处理基础[M]. 北京: 地质出版社, 2006.
- Chen Y D. Fundamentals of geophysical information processing[M]. Beijing: Geological Publishing House, 2006.
- [15] Johnstone I M, Silverman B W. Needles and straw in haystacks: empirical Bayes estimates of possibly sparse sequences[J]. The Annals of Statistics, 2004, 32(4): 1594-1649.
- [16] Donoho D L. De-noising by soft-thresholding[J]. IEEE Transactions on Information Theory, 1995, 41(3): 613-627.
- [17] Nakagawa S, Schielzeth H. A general and simple method for obtaining R^2 from generalized linear mixed-effects models[J]. Methods in Ecology and Evolution, 2013, 4 (2): 133-142.
- [18] 化工仪器. GBW07409 土壤成分分析标准物质[EB/OL]. [2022-09-08]. <https://www.chem17.com/product/detail/7986337.html>.
- CHEM17. GBW07409 Standard substance for soil composition analysis[EB/OL]. [2022-09-08]. <https://www.chem17.com/product/detail/7986337.html>.
- [19] Li H D, Liang Y Z, Xu Q S, et al. Key wavelengths screening using competitive adaptive reweighted sampling method for multivariate calibration[J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 648(1): 77-84.