

# 基于多元校正的水体Pb元素LIBS定量分析

胡 丽 赵南京 刘文清 方 丽 王 寅 孟德硕 余 洋 谷艳红

王园园 马明俊 肖 雪 王 煜 刘建国

中国科学院安徽光学精密机械研究所环境光学与技术重点实验室, 安徽省环境光学与技术重点实验室, 安徽 合肥 230031

**摘要** 在水体重金属激光诱导击穿光谱(LIBS)检测中,湖库水体组分的复杂性以及不同水域水质的差异加剧了基体效应对定量分析精密度和准确度的影响。为减小系统参数波动以及基体效应的影响,针对湖库水体不同采样点的水样,通过背景、内标元素校正待测元素的特征谱线,研究峰值强度、积分强度、信背比和内标校正强度组成的不同输入向量对支持向量机回归模型的影响,结果表明信背比和内标校正强度组成的二元输入向量回归效果最好,训练集均方根误差和相关系数分别为0.367和0.981,测试集的相对标准偏差和相对误差平均值分别为4.5%和12.1%。经过校正的多元输入向量,可以有效减小参数波动和基体差异的影响,为自然水体重金属LIBS定量分析提供数据输入方面的参考。

**关键词** 光谱学;激光诱导击穿光谱;多元校正;定量分析

中图分类号 O433.4 文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201535.0630001

## Quantitative Analysis of Pb in Water Based on Multivariate Calibration with LIBS

Hu Li Zhao Nanjing Liu Wenqing Fang Li Wang Yin Meng Deshuo Yu Yang

Gu Yanhong Wang Yuanyuan Ma Mingjun Xiao Xue Wang Yu Liu Jianguo

Anhui Provincial Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Key Laboratory of Environmental Optics and Technology, Anhui Institute of Optics and Fine Mechanics, Chinese Academy of Sciences, Hefei, Anhui 230031, China

**Abstract** Complex components of lakes and water difference between different sampling points contribute to the matrix effect influence on precision and accuracy of quantitative analysis with laser induced breakdown spectroscopy (LIBS). To reduce the fluctuation of system parameters and the matrix effect caused by the sample enrichment and water quality difference, characteristic spectral lines of the element under test are corrected with the background and the internal standard element. The influence of different input vectors on support vector regression (SVR) model is studied, including the peak intensity, integral intensity and signal to background ratio. Comparison results show that the effect of SVR model with binary input vector of signal to background ratio and intensity corrected by internal standard element is the best, and the root mean square error and the correlation coefficient of training set are 0.367 and 0.981, respectively, and the relative standard deviation and the average relative error of test set are 4.5% and 12.1% respectively. Multiple input vector carrying more characteristic spectral lines can effectively reduce the influence of parameter fluctuations and substrate difference. The experimental

收稿日期: 2014-11-17; 收到修改稿日期: 2015-01-16

基金项目: 国家自然科学基金(60908018)、国家863计划(2013AA065502, 2014AA06A513)、安徽省杰出青年科学基金(1108085J19)、安徽省科技攻关计划(1501041119)

作者简介: 胡 丽(1981—),女,博士研究生,讲师,主要从事激光诱导击穿光谱重金属检测方面的研究。

E-mail: lhu@aiofm.ac.cn

导师简介: 刘文清(1954—),男,研究员,博士生导师,主要从事有害痕量气体光学与光谱学监测技术、环境监测仪器的研制等方面的研究。E-mail: wqliu@aiofm.ac.cn

\*通信联系人。E-mail: njzhao@aiofm.ac.cn

conclusion provides reference for data input in LIBS quantitative analysis of heavy metals in natural water.

**Key words** spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; multivariate calibration; quantitative analysis

**OCIS codes** 300.6365; 140.3440; 300.6210

## 1 引 言

激光诱导击穿光谱技术(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浓度的快速分析技术<sup>[1]</sup>,在化学、医学、生物学及环境监测等领域开展了较多研究工作<sup>[2-4]</sup>。LIBS定量分析的精度受激光器能量、系统探测效率等实验参数的影响<sup>[5]</sup>。在检测水体时,通常采用石墨、滤纸、软木塞等基底富集样液<sup>[6-8]</sup>,存在样品分布不均、基底元素干扰等基体效应。对于自然水体,水体中泥沙、腐殖酸以及藻类等含量和组成的差异,进一步加剧了基体效应对LIBS定量分析精度的影响。

由系统参数引起的特征光谱波动一般通过内标法消除,修俊山等<sup>[6-7]</sup>在水体LIBS定量分析中分别以Mn或C为内标元素对Pb进行一元线性定标,得到Pb样液(二次蒸馏水配制)在0.1~10 mg/L质量浓度范围内的相对标准偏差(RSD)和相对误差(RE)平均值分别为6.83%和3.78%。多元函数模型定标法是解决基体效应的有效方法,Laville等<sup>[9]</sup>分析矿物质时,引入了主要基体元素的峰值强度,利用多元二次非线性函数回归模型,提高了待测元素定量检测的准确性;董美蓉等<sup>[10]</sup>采用了与C骨架相连的原子以及主要矿物质元素的特征光谱强度,基于多元线性分析方法对煤粉中的C元素进行定量分析,预测值与真实值之间的相对误差在5%以内;孙兰香等<sup>[11]</sup>在分析钢样品中的Mn和Si时,采用待测元素的峰值强度和积分强度作为人工神经网络回归模型的多元输入向量;陈添兵等<sup>[12]</sup>选用Pb特征谱线强度与积分强度以及含量较高的Ca元素特征谱线强度,基于多元线性模型定量分析了脐橙中的Pb元素。

支持向量回归(SVR)在物质分类和克服基体效应方面也表现出优越的性能<sup>[13]</sup>,王春龙等<sup>[14]</sup>初步探讨了SVR在LIBS定量分析中的应用。本文针对组分复杂的湖库水体,将16个采样点水样配制成浓度不同的Pb样液,采用SVR方法进行浓度定量反演,研究不同输入向量对SVR回归性能的影响,分析了测试集预测结果的精密度和准确度,并与光谱分析中常用的内标法进行对比。

## 2 实验与制样

### 2.1 实验系统

实验采用Nd:YAG脉冲激光器(波长1064 nm,能量100 mJ,脉宽6.5 ns,频率1 Hz),光谱仪采用荷兰Avantes三通道光纤光谱仪(探测范围为200~500 nm,分辨率为0.08 nm),光谱仪内部集成了增强型电荷耦合器件(ICCD, 1024 pixel×1024 pixel)。样品置于程控二维旋转工作台上,按预定轨迹实现无重复采样打点,以保证样品测量的均匀性。延时器为DG535(美国斯坦福SRS延迟/脉冲信号发生器),通过激光脉冲外触发的方式,控制光谱仪系统与激光器之间的时序关系,实验的延时和门宽分别设置为2  $\mu$ s和1.05 ms。具体实验装置如图1所示。

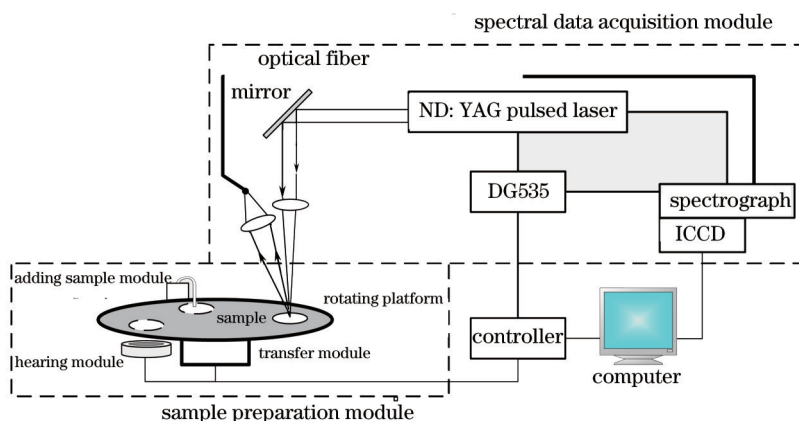


图1 实验装置示意图

Fig.1 Schematic diagram of experimental setup

## 2.2 制 样

选取合肥市西北近郊董铺水库进行采样,10个采样点分布在水库上游,6个采样点分布在接近市区的下游,采取水面下约0.1 m处的水样,采样点具体分布如图2所示。通过石墨富集的方式,先对水样中可能存在的金属元素(Pb、Cu、Zn等)进行激光诱导击穿光谱测量,富集8 mL水样,对应的LIBS特征谱线强度如表1所示。结果表明水样中含有一定量的Cu、Zn元素,且不同采样点水样中的含量存在差异。水样中未测出Pb元素。

实验室通过添加Pb(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>,将16个采样点的水样配制成Pb质量浓度分别为0.0156、0.03125、0.0625、0.078、0.125、0.156、0.25、0.3125、0.5、0.625、1.25、2.5、3.75、5、7.5、10 mg/L的待测溶液,通过自动制样装置富集8 mL样液,制成待测样本。



图2 采样点分布图

Fig.2 Distribution of sampling points

表1 水样中Cu和Zn的LIBS光谱强度

Table 1 LIBS intensity of Cu and Zn in samples

Sample	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
Intensity Cu I 324.75 nm	1331	553	1789	630	459	495	1240	695	620	753	1490	675	454	542	551	724
(a.u.) Zn I 202.54 nm	1493	1110	1432	1068	1051	823	1498	1697	1229	3401	1122	1067	1052	1203	1537	1380

## 3 多元校正SVR回归模型

### 3.1 SVR回归算法

支持向量回归以统计学习理论为基础,可以根据有限样本信息在模型的复杂性和学习能力之间寻求最佳折中,在保证泛化能力的前提下达到最优学习效果<sup>[13]</sup>。特别适用于处理小样本、非线性的LIBS定量回归分析<sup>[15]</sup>,同时可以处理高度相关的输入变量。本文所用的SVR回归模型为<sup>[16]</sup>

$$C_{SVR} = \sum_{i \in M_{sv}} \alpha_i \cdot k_{libS}(I_i, I) + b, \quad (1)$$

式中 $C_{SVR}$ 为支持向量机回归得到的重金属浓度, $M_{sv}$ 为支持向量集, $\alpha_i$ 和 $I_i$ 分别为相应的拉格朗日乘子和支持向量, $I$ 为输入向量, $b$ 为常数, $k_{libS}$ 为径向基函数,表达式为<sup>[16]</sup>

$$k_{libS}(I_i, I) = \exp(-\text{gamma} |I_i - I|^2). \quad (2)$$

核函数中的gamma函数设置与参数 $g$ 关联。SVR用于LIBS定量回归分析,需要调整惩罚系数 $C$ 、核函数 $g$ 参数,采用网格搜索法进行参数优化。

### 3.2 输入向量的选取

利用SVR回归模型标定Pb浓度与光谱强度之间的定量关系,输入向量直接决定了模型标定的精密度和准确度。为减小系统参数波动以及基体效应的影响,现有文献一般以基体主要组成元素的特征谱线强度或者待测元素的多条特征谱线建立多元输入向量进行回归分析<sup>[9-12]</sup>。针对湖库水体,重金属的检测处于微量级,一方面很难观察到待测元素的多条特征谱线;另一方面,基体组成元素较大的浓度和光谱强度变化,对回归模型稳

定性影响较大;同时,由于金属元素激发具有相对独立性,基体元素特征光谱包含了大量与待测元素不相关的数据,无关变量的输入可能破坏模型回归效果,影响模型预测的准确性。对于微量级的重金属元素检测,为保证输入向量与待测元素浓度的高度相关性,输入向量围绕待测元素共振线的多元校正进行。

1) 信背比(S/B):LIBS背景光谱主要由等离子体粒子间碰撞产生的韧致辐射和电子-离子的复合辐射形成。理论和实验分析表明,对于同一样本的多次重复测量,背景光谱和特征光谱随系统参数的变化趋势近似相同<sup>[17]</sup>。因此,采用特征光谱与背景光谱的比值进行定量回归分析,可以使激光能量、光谱接受效率等参数引起的谱线强度变化得到一定的补偿。同时,由于元素之间蒸发与激发的相互影响,基体物质含量和组成的差异对背景光谱和特征光谱都会产生影响。将信背比引入定量回归模型,一方面对系统参数进行了校正,另一方面携带了基体差异的信息,可以减小基体效应的影响。

2) 内标元素校正:系统参数、基体差异以及金属原子在激发和发射过程中的一些微观不确定变化,都会引起LIBS特征光谱的波动<sup>[18]</sup>。对于与待测元素激发特性类似的基体元素,特征谱线强度的变化趋势近似相同,一般直接以两者的相对强度进行定量分析<sup>[19]</sup>,但针对微量级的重金属检测,当内标元素含量较高时,其强度的波动对待测元素定量分析的影响较大。因此,需要对待测元素和内标元素强度的波动进行归一化处理,在一定范围内,可以认为两者的归一化值近似相同<sup>[19]</sup>。设同一样本的第*i*次测量,待测元素、内标元素特征谱线强度分别为 $I_i$ 、 $I_{oi}$ ,多次测量的平均值分别为 $\bar{I}$ 和 $\bar{I}_o$ ,则有

$$\frac{I_{oi} - \bar{I}_o}{\bar{I}_o} \approx \frac{I_i - \bar{I}}{\bar{I}} \quad (3)$$

设 $I'_i$ 为校正后的待测元素分析线强度,则有

$$I'_i = I_i - \frac{I_{oi} - \bar{I}_o}{\bar{I}_o} \bar{I} \quad (4)$$

实验采用的高纯石墨基底Fe元素含量约为0.77%,而自然水体中Fe元素含量处于微量级,可以认为Fe元素含量基本稳定。Fe元素特征谱线中的Fe I 404.58 nm与Pb元素的共振线Pb I 405.78 nm谱线较近,且不受其他谱线干扰,不存在自吸收现象。因此,选取Fe I 404.58 nm为内标元素分析线,利用(4)式校正Pb I 405.78 nm峰值强度,减小系统参数等因素对光谱稳定性的影响。

3) 积分强度:特征谱线积分强度由于同时包含了谱线的强度与形状信息,比峰值强度更能全面反映测量参数的波动和基体的差异。同时,一定波段范围的积分还能降低随机噪声干扰的影响。综合考虑Pb I 405.78 nm特征谱线的半峰全宽和光谱仪的分辨率,以特征峰前后共5个光谱数据的波长范围作为积分计算的波段宽度,以积分强度作为回归分析的变量之一。

## 4 结果与分析

### 4.1 输入向量的优化

为研究不同输入向量对回归模型的影响,获得Pb I 405.78 nm分析线的峰值强度、积分强度、信背比以及内标校正强度,以4个变量的排列组合作为输入向量,共得到14种输入方式,以训练集的均方根误差(RMSE)和相关系数(*R*)作为评价指标。实验对16个样本进行测量,重复测量30次,共获得480组数据。随机抽取每种浓度中的20组数据作为训练集,数据分析及建模工具采用台湾大学林智仁等开发设计的Libsvm3.1软件包,计算结果如表2所示。

1) 一元回归对比:信背比和内标校正强度训练模型的均方根误差和相关系数均优于峰值和积分的回归结果,说明通过背景或内标元素校正可以有效提高定标模型的准确性和稳定性。积分强度并没有提高模型性能,可能由于自然水体组分复杂,基体谱线密集,部分特征谱线不能被光谱仪完全分离,谱线之间的重叠干扰因积分而增强。

2) 多元回归对比:通过不同输入向量的对比分析,信背比和内标校正强度二元定标时,训练模型的均方根误差最小,相关系数最大,分别为0.367和0.981,说明定标模型已经有效逼近了样本蕴含的内在规律。相比一元输入,多元输入携带了更多特征光谱、系统参数和基体的信息,可以有效减小参数波动和基体差异的影响。但是,未校正的峰值强度和积分强度掺杂了更多的噪声,降低了模型的定标效果。



表2 训练集的MSE和R值

Table 2 MSE and R of training set

Input variables	①	②	③	④	①②	①③	①④	②③	②④	③④	①②③	①②④	①③④	②③④	①②③④
R	0.867	0.860	0.954	0.940	0.867	0.947	0.963	0.948	0.962	0.981	0.937	0.959	0.977	0.977	0.970
MSE	2.246	2.267	0.940	1.168	2.264	1.198	0.714	1.196	0.719	0.367	1.269	0.806	0.468	0.456	0.575

Note: ①peak, ②integral intensity, ③signal to background ratio (S/B), ④internal intensity

### 4.2 SVR 定量回归分析

依据建立的定标模型,剩余的160组数据作为测试集,选取信背比和内标校正强度二元组合作为SVR的输入向量,并与光谱分析中最常用的内标法(利用SVR进行回归分析)进行对比。使用相对标准偏差用于衡量回归预测的精密程度,即独立预测结果之间的一致程度;相对误差用于衡量回归预测的准确度,即预测结果与真实值之间的一致程度。

RSD和RE的计算值如表3所示。对于测量的16个样本,内标法回归的RSD平均值为12.5%,信背比和内标校正强度二元回归的RSD平均值为4.5%,且低浓度样本的RSD均小于5%。结果表明多元输入提高了LIBS定量分析的精密程度,且对于提高低浓度样本测量稳定性效果明显。除去0.0156 mg/L和0.03125 mg/L两个误差较大的样本,两种输入方式回归预测的RE平均值分别为27.6%和12.1%,说明多元SVR回归提高了LIBS定量分析的准确度,但湖库水体检测误差仍然高于二次蒸馏水的检测误差,可能由于湖库水质的差异加大了基体效应,影响了回归模型的准确度。

图3(a)、(b)进一步反映了两种输入方式回归预测的RSD和RE值随待测元素浓度的变化趋势。随着浓度的增加,多元输入向量预测结果的RSD和RE变小,且较为稳定。对于较低浓度的样本,多元SVR回归预测结果的RE值变大,说明探测浓度在检测限附近时,特征信号变弱,预测结果与真实值之间的偏差变大,这也说明数据分析方法只能在一定量程上提高定量分析的准确度,但无法改变实验方法固有的检测限。

表3 测试集回归预测结果分析

Table 3 Prediction result of test set

Concentration/(mg/L)	10	7.5	5	3.75	2.5	1.25	0.625	0.5	0.3125	0.25	0.156	0.125	0.078	0.0625	0.03125	0.0156	
RSD /%	④	3.0	16.9	18.7	16.9	8.0	18.6	24.8	11.2	7.3	9.5	18.2	10.4	5.5	6.8	16.6	8.2
	③④	1.7	1.4	4.6	6.8	7.0	6.4	6.8	8.5	6.8	10.3	5.2	2.3	1.2	1.6	1.8	0.3
RE /%	④	3.2	45.0	17.5	43.9	6.6	47.6	34.7	44.0	22.4	68.2	13.2	8.0	27.2	5.1	15.1	6.8
	③④	1.2	15.4	10.4	7.2	10.0	23.0	11.1	9.8	6.0	11.6	12.0	29.2	11.4	12.0	97.2	277.0

Note: ①peak, ②integral intensity, ③signal to background ratio, ④internal intensity

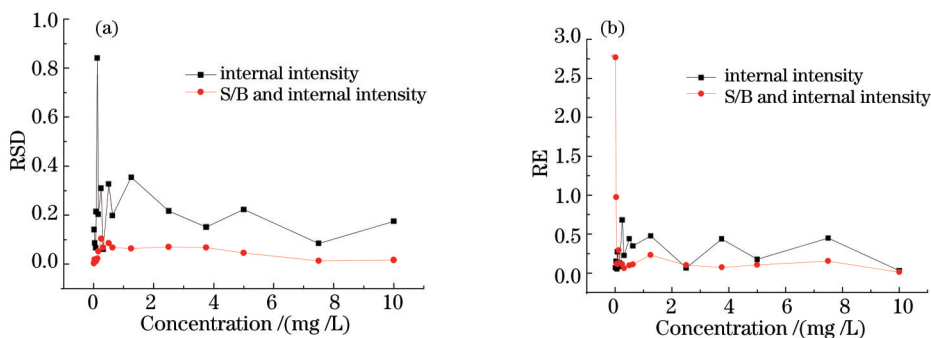


图3 测试集的(a)相对标准偏差和(b)相对误差对比

Fig.3 (a) Relative standard deviation and (b) relative error comparison chart of test set

## 5 结 论

输入向量的选择直接影响LIBS回归模型的准确度和精密程度,针对组分复杂的湖库水体,通过背景、内标元素校正特征谱线的波动,研究峰值强度、积分强度、信背比和内标校正强度组成的不同输入向量对SVR模

型的影响,实验结果表明信背比和内标校正强度二元回归效果最好,训练集均方根误差和相关系数分别为0.367和0.981,测试集的相对标准偏差和相对误差平均值分别为4.5%和12.1%。但是,未校正的峰值强度和积分强度携带了更多的噪声和无关因素,降低了模型的定标效果。

## 参 考 文 献

- 1 M S Cheri, S H Tavassoli. 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 Xu Yuan, Yao Mingyin, Liu Muhua, *et al.*. Laser induced breakdown spectroscopy of chromium in water solution[J]. *Acta Optica Sinica*, 2011, 31(12): 1230002.  
徐 媛, 姚明印, 刘木华, 等. 水溶液中铬元素的激光诱导击穿光谱研究[J]. *光学学报*, 2011, 31(12): 1230002.
- 3 Li Wenhong, Wu Zhixiang, Wang Ruiwen, *et al.*. Research on the measurement method of MgO content in cement by laser induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2014, 41(6) : 0615001.  
李文宏, 武志翔, 王芮雯, 等. 水泥中 MgO 含量的激光诱导击穿光谱测量方法研究[J]. *中国激光*, 2014, 41(6): 0615001.
- 4 Chen Xinglong, Dong Fengzhong, Tao Guoqiang, *et al.*. Fast lithology identification by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2013, 40(12): 1215001.  
陈兴龙, 董凤忠, 陶国强, 等. 激光诱导击穿光谱在地质录井岩性快速识别中的应用[J]. *中国激光*, 2013, 40(12): 1215001.
- 5 Sun Lanxiang, Xin Yong, Cong Zhibo, *et al.*. Optimization modeling for experimental parameters of laser-induced breakdown spectroscopy by quadratic regression orthogonal design[J]. *Acta Optica Sinica*, 2014, 34(5): 0530003.  
孙兰香, 辛 勇, 丛智博, 等. 通过二次回归正交设计对激光诱导击穿光谱实验参数优化建模[J]. *光学学报*, 2014, 34(5): 0530003.
- 6 Xiu Junshan, Hou Huaming, Zheng Ronger, *et al.*. Quantitative determination of heavy metal element Pb in aqueous solutions by laser induced breakdown spectroscopy using paper slice substrates[J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(8): 0815003.  
修俊山, 侯华明, 郑荣儿, 等. 以滤纸为基质利用 LIBS 定量分析水溶液中铅元素[J]. *中国激光*, 2011, 38(8): 0815003.
- 7 Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.*. Enrichment of trace lead in water with graphite and measurement by laser-induced breakdown spectroscopy[J]. *Chinese J Lasers*, 2011, 38(11): 1115002.  
王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 石墨富集方式下水中痕量元素铅的激光诱导击穿光谱测量[J]. *中国激光*, 2011, 38(11): 1115002.
- 8 Z Chen, H Li, M Liu, *et al.*. Fast and sensitive trace metal analysis in aqueous solutions by Laser-induced breakdown spectroscopy using wood slice substrates[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2008, 63(1): 64-68.
- 9 S Laville, M Sabsabi, F R Doueet. Multi elemental analysis of solidified mineral melt samples by laser induced breakdown spectroscopy coupled with a linear multivariate calibration[J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2007, 62(12): 1557-1566.
- 10 Dong Meirong, Lu Jidong, Yao Shunchun, *et al.*. Quantitative analysis of carbon content in coal with multivariate calibration by LIBS [J]. *Journal of Engineering Thermophysics*, 2012, 33(1): 175-179.  
董美蓉, 陆继东, 姚顺春, 等. 基于多元定标法的煤粉碳元素 LIBS 定量分析[J]. *工程热物理学报*, 2012, 33(1): 175-179.
- 11 Sun Lanxiang, Yu Haibin, Cong Zhibo, *et al.*. Quantitative analysis of Mn and Si of steels by laser-induced breakdown spectroscopy combined with neural networks[J]. *Acta Optica Sinica*, 2010, 30(9): 2757-2765.  
孙兰香, 于海斌, 丛智博, 等. 激光诱导击穿光谱技术结合神经网络定量分析钢中的 Mn 和 Si[J]. *光学学报*, 2010, 30(9): 2757-2765.
- 12 Chen Tianbing, Yao Mingyin, Liu Muhua, *et al.*. Quantitative analysis of laser induced breakdown spectroscopy of Pb in navel orange based on multivariate calibration[J]. *Acta Physica Sinica*, 2014, 63(10): 104213.  
陈添兵, 姚明印, 刘木华, 等. 基于多元定标法的脐橙 Pb 元素激光诱导击穿光谱定量分析[J]. *物理学报*, 2014, 63(10): 104213.
- 13 Xu Hongmin, Wang Haiying, Liang Jin, *et al.*. Support vector machine regression algorithm and its application[J]. *Journal of Beijing Institute of Petro-Chemical Technology*[J], 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.
- 14 Wang Chunlong, Liu Jianguo, Zhao Nanjing, *et al.*. Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy of heavy metals in water based on support-vector-machine regression[J]. *Acta Optica Sinica*, 2013, 33(3): 0330002.  
王春龙, 刘建国, 赵南京, 等. 基于支持向量机回归的水体重金属激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. *光学学报*, 2013, 33(3): 0330002.

- 15 Chen Guo, Zhou Jia. 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.
- 16 Guo Shuixia, Wang Yifu, Chen An. Prediction on huge database on the regression model of support vector machine[J]. Computer Engineering and Applications, 2007, 43(5): 12-14.  
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.
- 17 G Bekefi. Radiation Processes in Plasmas[M]. New York: Wiley, 1966.
- 18 Zheng Peichao, Liu Hongdi, Wang Jinmei, *et al.*. Study on time evolution process of laser-induced aluminum alloy plasma[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(10): 1015001.  
郑培超, 刘红弟, 王金梅, 等. 激光诱导铝合金等离子体的时间演化过程研究[J]. 中国激光, 2014, 41(10): 1015001.
- 19 D A Cremers, L J Radziemski. Handbook of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy[M]. London: Cambridge University, 2006.

栏目编辑: 吴秀娟