

# 对比分析多种化学计量学方法在激光诱导击穿光谱 土壤元素定量分析中的应用

应璐娜, 周卫东\*

浙江师范大学信息光学研究所, 浙江 金华 321004

**摘要** 为提高激光诱导击穿光谱技术对土壤元素检测的精度,建立了相关向量机土壤元素定量分析模型,并将该模型与已有的支持向量机模型和最小二乘支持向量机模型进行对比分析。以土壤元素Ni的4条特征谱线作为分析线,对其进行全谱归一化处理后,利用训练样品集建立相关向量机、支持向量机和最小二乘支持向量机模型。测试样品集的测试结果表明:在模型预测精度方面,支持向量机模型比另两种模型方法差;在稳定性方面,最小二乘支持向量机模型比另两种模型差。在实际应用中,相关向量机模型在稳定性及预测精度上的优势使其比另两个模型更适合用于激光诱导击穿光谱技术的定量分析中。

**关键词** 激光光学; 激光诱导击穿光谱技术; 定量分析; 相关向量机; 土壤; 预测精度; 稳定性

中图分类号 O433.4

文献标识码 A

doi: 10.3788/AOS201838.1214002

## Comparative Analysis of Multiple Chemometrics Methods in Application of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy for Quantitative Analysis of Soil Elements

Ying Luna, Zhou Weidong\*

*Institute of Information Optics, Zhejiang Normal University, Jinhua, Zhejiang 321004, China*

**Abstract** In order to improve the detection accuracy of soil elements by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS), we establish a quantitative analysis model for soil elements of relevance vector machine (RVM). And it is compared with support vector machine (SVM) model and least squares support vector machine (LSSVM) model. The four characteristic lines of Ni element are taken as the analysis lines, after full spectral normalization, RVM, SVM and LSSVM models are established with the training sample set. According to the test results of testing sample sets, we can know that the SVM is inferior to the others model in terms of model prediction accuracy. However, in terms of model stability, LSSVM model is poorer than the others models. Therefore, in the practical applications, the advantages of RVM in model stability and prediction accuracy indicate that it is more suitable for quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy.

**Key words** laser optics; laser induced breakdown spectroscopy; quantitative analysis; relevance vector machine; soil; prediction accuracy; stability

**OCIS codes** 300.6365; 140.3440

## 1 引 言

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种能快速检测元素种类及含量的方法,可实现多元素同时探测,且对检测样品的制备要求比较简单。该技术的主要机理是利用高能脉冲激光烧蚀样品产生等离子

体,通过分析高温等离子体中原子和离子辐射的特征光谱,根据分析线的位置及信号强度就可得出元素的成分及浓度<sup>[1-2]</sup>。LIBS技术在物质成分分析方面具有广阔的应用前景<sup>[3-4]</sup>,已被广泛应用于环境检测<sup>[5]</sup>、工业生产<sup>[6]</sup>、食品安全<sup>[7]</sup>等诸多领域<sup>[8-9]</sup>。

对于 LIBS 技术应用而言,定量分析方法尤为

收稿日期: 2018-06-08; 修回日期: 2018-07-10; 录用日期: 2018-07-20

基金项目: 浙江省自然科学基金(Y1100286)、教育部科技计划重点项目(2080656)、浙江省高校重大科技攻关项目(ZD2009006)、国家人事部留学人员科技活动项目择优资助项目

\* E-mail: wdzhou@zjnu.cn

关键<sup>[10]</sup>。目前,LIBS定量分析<sup>[11-13]</sup>中应用最为普遍的方法主要是通过已知元素浓度与其特征谱线强度之间的对应关系建立定标曲线的方法<sup>[14]</sup>,该方法根据特征谱线强度就可以预测出目标元素的含量。然而,目前的定量分析方法的预测精确度常受到基体效应和自吸收效应的影响<sup>[15]</sup>。基体效应在LIBS定量分析<sup>[16]</sup>中是客观存在的。另外,土壤样品厚度不均或表面不平整也会导致在光谱定量分析中产生误差,故而需要找到一些数据处理方法来校正和减小光谱分析中的误差。因此,通过建立相关数学模型来减小基体效应和自吸收效应在定量分析中的影响是目前的一个重点方向。

Pandhija等<sup>[17]</sup>利用内定标曲线法对土壤中的Cd元素进行分析,结果发现该方法可以有效降低基体效应,提高Cd的分析精度,并降低Cd的检出限。谷艳红等<sup>[18]</sup>发现采用多元线性回归和支持向量机(SVM)定量分析方法可以有效校正土壤基体效应对Cr定量分析的影响。王春龙等<sup>[19]</sup>采用的支持向量机回归定量分析方法可以进一步提高水中痕量金属元素的定量分析精度。吴宜青等<sup>[20]</sup>通过共轴双脉冲激光诱导击穿光谱结合最小二乘支持向量机法有效提高了LIBS技术对植物油中Cr元素的定量分析精度。项丽蓉等<sup>[21]</sup>将激光诱导击穿光谱和化学计量学方法相结合,对土壤中的重金属元素Pb和Cd进行了定量分析;他们采用人工制备了含有Pb和Cd元素的15个浓度梯度的土壤样品,并建立了多元线性回归(MLR)、偏最小二乘回归法(PLSR)、最小二乘支持向量机(LSSVM)和反向传播神经网络(BP)等4个模型,通过测试这4个模型的性能得出了LSSVM、BP模型优于MLR、PLSR模型的结论。在实际应用过程中,模型的测试精度是需要考虑的重要因素,但模型的稳定性也不能忽视。

本文将相关向量机(RVM)、支持向量机(SVM)和最小二乘支持向量机三种化学计量学方法与激光诱导击穿光谱技术相结合,通过建立模型对土壤中的Ni元素进行定量分析。由于基体效应和自吸收效应的存在,同种元素分析线的选取不同会导致模型的检测精度不同。根据样品测试集对所建立模型的测试结果进行对比分析可知,相关向量机方法在检测精度和稳定性上优于支持向量机和最小二乘支持向量机方法。结果表明:相关向量机方法在激光诱导击穿光谱技术检测土壤元素含量的实际应用方面有重要意义。

## 2 实验装置和样品

### 2.1 实验装置

LIBS实验装置如图1所示,调Q脉冲Nd:YAG激光器的工作波长为1064 nm,脉宽为10 ns,单脉冲能量为100 mJ,工作频率为1 Hz;脉冲激光光束通过一个反射镜后接着经过一个焦距为50 mm的凸透镜,将脉冲激光聚焦到放置于二维精密移动平台上的土壤实验样品表面,产生激光等离子体,采用多通道快触发型小型光纤光谱仪探测等离子体辐射光谱。石英光纤探头置于距靶点约25 mm处(探头轴线与激光束的夹角约为45°),它将接收到的等离子体光辐射传导至光谱仪入口。光谱仪使用外触发采样方式工作,探测波长范围为195~510 nm,光谱采样间隔小于0.08 nm,积分时间为2 ms。将激光器内部反射镜透射的约占原能量1%的激光通过快速光电二极管转换成脉冲电信号,用以触发光纤光谱仪工作。光谱仪被触发并经适当的内部延迟后开始采集光谱,光谱被传输到计算机中进行光谱数据的存储及处理。为了保证每个激光脉冲能够打在土壤实验样品的不同位置上,每次激光脉冲轰击样品表面后,电位移平台自动移到新位置。实验中,为了提高等离子体信号的稳定性,将激光焦点聚焦在实验样品表面下约2 mm处。

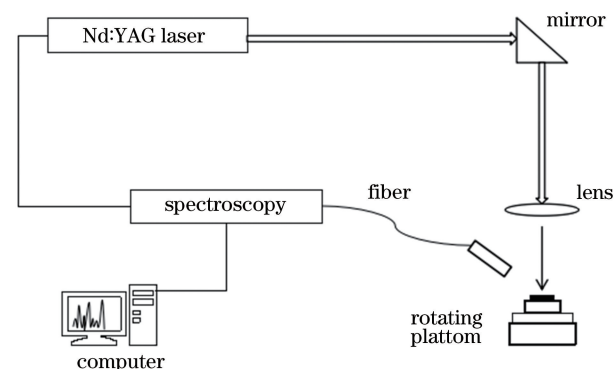


图1 实验装置图

Fig. 1 Experimental device

### 2.2 样品制备

选用编号分别为GBW07406、GBW07419、GBW07421、GBW07429的4种粉末状国家标准物质土壤样品,并用这些样品按一定比例配制成14种Ni元素浓度不同的新样品,每个样品用800 MPa的压力压制成直径约为33 mm、厚度约为2.5 mm的圆片状样品。各个样品中Ni元素的质量分数如表1所示。

表 1 土壤元素中 Ni 元素的质量分数  
Table 1 Mass fraction of Ni in soil samples

No.	Component	Mass fraction of Ni / %
1	GBW07419	23
2	GBW07419+GBW07421	23
3	GBW07421+GBW07419+GBW07429	29
4	GBW07419+GBW07429	32
5	GBW07421+GBW07406+GBW07419	33
6	GBW07406+GBW07419	38
7	GBW07406+GBW07421	39
8	GBW07406+GBW07419+ GBW07429	41
9	GBW07429	47
10	GBW07406	53
11	GBW07421	38
12	GBW07421+GBW07429	23
13	GBW07421+GBW07406+GBW07429	32
14	GBW07406+GBW07429	39

### 3 数据处理方法

#### 3.1 模型方法

本研究中的 LIBS 光谱数据样本量相对较小,由于基体效应和自吸收效应的存在,故采用相关向量机、支持向量机和最小二乘支持向量机三种化学计量学方法对光谱数据进行定量分析。

支持向量机是一种基于 VC 维理论、结构风险最小和核函数等原理基础上的新型机器学习方法。该方法主要通过使用核函数将给定的训练样本集非线性地映射到高维空间,在最大余量的特征空间中通过建立最优分隔超平面来建立模型。通过选取径向基核函数来解决非线性问题,从而达到土壤元素的定量分析。

最小二乘支持向量机是一种改进支持向量机后的机器学习方法,适用于小样本、非线性、高维数等问题的解决。通过训练样本集在高维特征空间建立线性函数超平面,并通过误差平方和最小化准则来调试误差因子。最小二乘支持向量机将支持向量机中的不等式约束换成等式约束,从而将支持向量机中复杂的二次优化问题的求解转换为一组等式方程的求解。找出所有的支持向量,然后利用这些支持向量建立最优分隔超平面,就可以降低计算的复杂性,加快运行速度<sup>[22]</sup>。

相关向量机是一种与支持向量机类似的新的监督学习方法,它在贝叶斯框架下进行训练,基于主动相关决策理论在先验条件下建立稀疏化模型。在训练样本集的迭代学习过程中,与预测值无关的参数的后验分布逐渐趋于零,非零参数所对应的点能够体现数据的核心特征,被称为相关向量。与支持向量机相比,相关向量机极大地降低了核函数的运算量,并在稀疏性和泛化能力上都优于支持向量机。

#### 3.2 模型的评价标准

为了比较各个模型的预测效果,这里选用相关系数( $R^2$ )来衡量模型的定标效果,选用相对标准误差描述模型的预测准确度,选用相对标准偏差(RSD)描述独立预测结果之间的一致程度。通过计算 84 组数据的均方根误差获得整体均方根误差(GRMSE),用 GRMSE 表示模型的整体预测精度。GRMSE 越小,模型的整体定量效果就越准确;相关系数越接近于 1,定标曲线的拟合效果就越好。

### 4 分析与讨论

采用上述实验装置采集激光脉冲作用于土壤样品表面的发射光谱,所记录的每幅光谱均为激光连续 5 次轰击样品后的平均光谱,每个样品通过多次采集获得 21 幅光谱。实验中共有 14 个标准样品,将其中的 10 个样品作为定标样本集,共计有  $10 \times 21 = 210$  个光谱数据用于训练得到预测模型;另外 4 个样品(编号分别为 11、12、13、14)作为预测样本集,共计 84 个数据用于预测,以验证所建立的模型。土壤中的元素成分比较复杂,各元素的特征光谱之间常常会相互影响。为了比较同种元素的不同分析线对元素含量预测的影响以及不同模型之间的性能,选取 Ni I 325.074 nm、Ni II 237.542 nm、Ni I 236.063 nm、Ni I 234.554 nm 这 4 条特征分析线分别建立模型用以定量分析。为了降低实验参量及环境带来的影响,建模前对选取的谱线进行全谱归一化,并将归一化后的峰值强度作为训练和测试的输入。

图 2 选取 21 个预测输出值的平均值作为每个样品的纵坐标,将该元素的质量分数作为横坐标。在大多数分析线下,相关向量机模型、最小二乘支持向量机模型的预测精度比支持向量机模型的高。选用分析线 Ni II 237.542 nm 时,最小二乘支持向量机模型的预测精度高于相关向量机和支持向量机模型,支持向量机模型的预测精度稍低于相关向量机模型。由图 2 可知,选取不同的分析线进行定量分

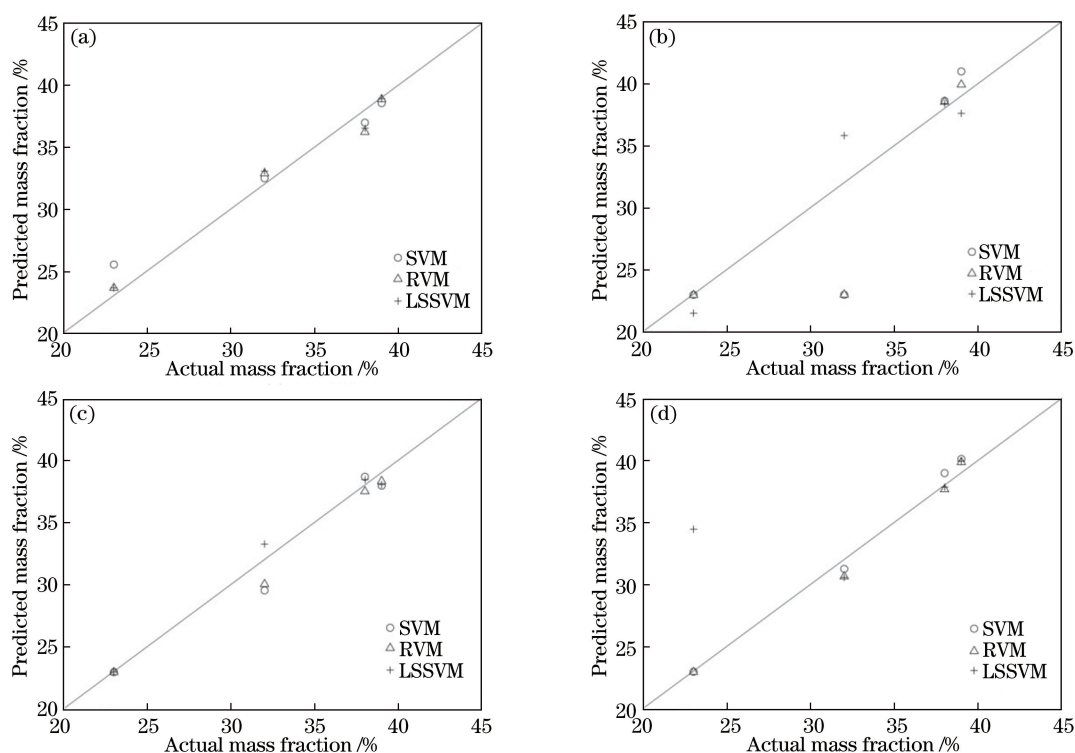


图 2 不同的模型在不同分析线下的预测结果。(a) Ni I 325.074 nm; (b) Ni II 237.542 nm; (c) Ni I 236.063 nm; (d) Ni I 234.554 nm

Fig. 2 Prediction results of different models at different analysis lines. (a) Ni I 325.074 nm; (b) Ni II 237.542 nm; (c) Ni I 236.063 nm; (d) Ni I 234.554 nm

析时,不同的机器学习算法得到的模型的预测能力不同。

模型预测能力的稳定性不能根据预测值的平均值得出,还需要对比整体的误差波动。在模型预测结果中,对同种样品进行多次预测时,支持向量机模型和相关向量机模型多次测量所得的预测结果不变,而最小二乘支持向量机模型多次测量的预测结果每次都不同。再对比表 2 每条分析线下不同样品预测结果的相对标准偏差可知,相关向量机模型独立预测结果之间的一致性程度较高,所以,检测不同样品的元素含量时,支持向量机模型和相关向量机模型的稳定性比最小二乘支持向量机模型好。对于同种分析线的检测结果,相关向量机模型和最小二乘支持向量机模型的检测精度比最小二乘支持向量机模型要高一些,但在某些分析线上最小二乘支持向量机模型的检测误差率比较高,所以相关向量机模型的稳定性更好。由图 3 可以看出,对于同一分析线建立的不同模型,相关向量机模型比另两个模型的稳定性高。在对未知样品的定量检测中,采用相关向量机模型检测得到的结果更接近于实际结果。在实际应用中,无论选取哪条分析线,相关向量

机模型所得的预测结果较支持向量机模型和最小二乘支持向量机模型都更可靠、准确。

从表 3 中的整体均方根误差可以看出,对于不同的分析线和不同的样品,相关向量机模型预测结果的误差稳定性比支持向量机模型提高了 3%,比最小二乘支持向量机模型提高了 20%,支持向量机模型的误差稳定性比最小二乘支持向量机模型高 17.6%。从表 3 中的相关系数可以看出,相关向量机模型的定标效果与最小二乘支持向量机模型差不多,但稍好于支持向量机模型。从应用角度看,相关向量机模型更实用,因为采用该模型对未知的土壤样品进行元素含量预测时得到的结果更接近真实值。在同一分析线下,相关向量机模型的误差稳定性比支持向量机模型最大可增加 41.6%,比 LSSVM 最大可增加 86.9%。

从相对误差的比较中可以看出,同种模型对不同样品的预测能力是不同的,不同模型对同种样品的预测能力也是不同的。综合比较来看,相关向量机模型的预测泛化能力比较好,在实际应用中更能发挥作用。不同分析线下同种模型预测的精度不同可能与元素自吸收效应的影响以及目标分析线所在



表 2 不同分析线在不同模型下预测结果的相对标准偏差  
Table 2 RSD of prediction results of different analysis lines at different models

Analysis line	Sample type	SVM	RVM	LSSVM
Ni I 325.074 nm	No.1	0.078331766	0.069484786	0.063353712
	No.2	0.327015859	0.370529072	0.369579787
	No.3	0.134049695	0.119152063	0.113113412
	No.4	0.045626873	0.059786687	0.056680080
Ni II 237.542 nm	No.1	0.055388923	0.027927783	0.036459557
	No.2	0.387722461	0.388598652	0.070682570
	No.3	0.162162162	0.175858956	0.178807775
	No.4	0.094787448	0.085921251	0.087760117
Ni I 236.063 nm	No.1	0.059213249	0.028762770	0.049861180
	No.2	0.387722461	0.388217219	0.387763344
	No.3	0.208301069	0.192003561	0.107019250
	No.4	0.027694462	0.039633940	0.032492220
Ni I 234.554 nm	No.1	0.057332982	0.048396426	0.049712195
	No.2	0.387722461	0.388460378	0.429558531
	No.3	0.387722461	0.387353854	0.032203699
	No.4	0.110777846	0.085874842	0.026812435

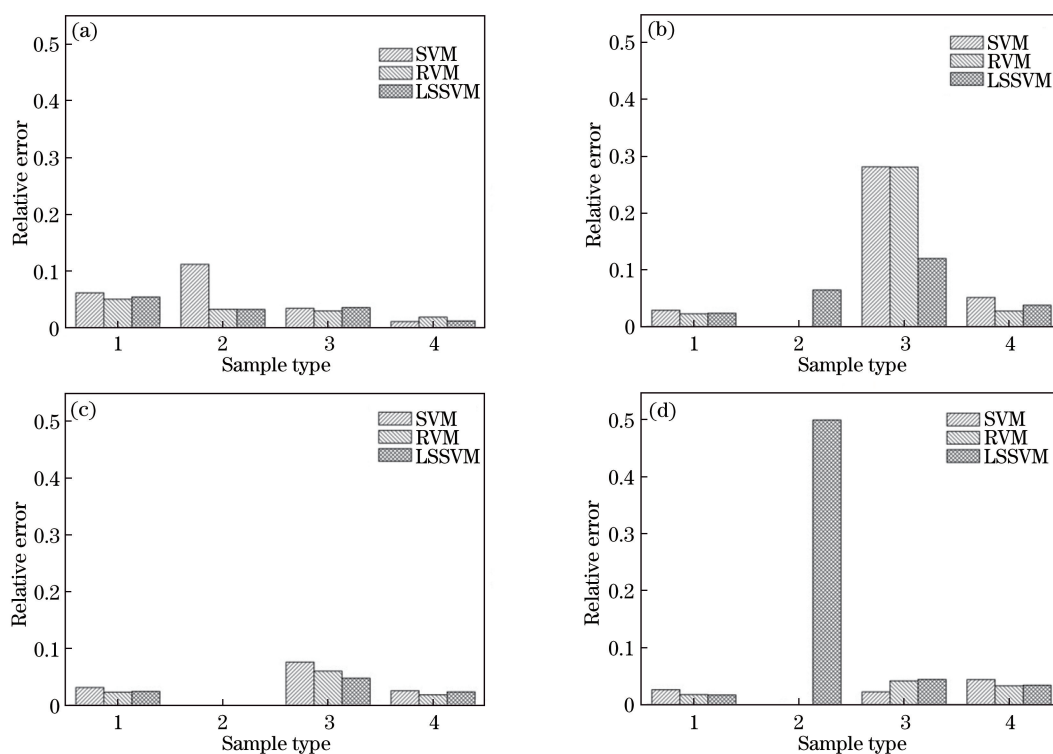


图 3 不同分析线在不同模型下的相对误差。(a) Ni I 325.074 nm; (b) Ni II 237.542 nm; (c) Ni I 236.063 nm; (d) Ni I 234.554 nm

Fig. 3 Relative error of different analysis lines at different models. (a) Ni I 325.074 nm; (b) Ni II 237.542 nm; (c) Ni I 236.063 nm; (d) Ni I 234.554 nm

表 3 不同分析线在不同模型下的整体均方根误差和相关系数

Table 3 Global root mean square error and correlation coefficient of different analysis lines at different models

Model	Index	Ni I 325.074 nm	Ni I 234.554 nm	Ni I 236.063 nm	Ni II 237.542 nm
SVM	GRMSE	0.160223059	0.07521398	0.096879896	0.279897941
	$R^2$	0.7556	0.8375	0.9395	0.845
RVM	GRMSE	0.114970284	0.065471404	0.069524404	0.274357387
	$R^2$	0.878	0.9952	0.9839	0.9927
LSSVM	GRMSE	0.101048052	0.351988197	0.069065764	0.139595171
	$R^2$	0.8783	0.9125	0.9784	0.9919

波段中其他元素分析线的干扰有关。相关向量机模型的整体定量分析精度要高于支持向量机模型,在不同的分析线中,最小二乘支持向量机模型的预测精度有时可以高达 93.09%,与相关向量机模型的 93.04%相差无几,仅比支持向量机模型的预测精度高 2.98%;但有时又低至 64.80%,比相关向量机模型和支持向量机模型分别低 30.65%和 29.92%。综合考虑实际应用和检测精度后认为,在采用 LIBS 技术对土壤元素含量进行检测时,相关向量机模型比支持向量机模型和最小二乘支持向量机模型更具优势。

## 5 结 论

由于土壤的基体效应、自吸收效应、样品表面不平整等因素的影响,采用传统方法进行定量分析时检测精度较低,故而需要建立相关数学模型来提高检测精度。本课题组基于土壤中 Ni 元素的不同分析线建立了相关向量机模型、支持向量机模型和最小二乘支持向量机模型,并对比了这 3 种模型在采用激光诱导击穿光谱定量分析时的预测精度和稳定性。相关向量机模型和支持向量机模型对同一样品进行多次预测后所得结果一样。根据本研究的检测结果可知,相关向量机模型和最小二乘向量机模型的预测精度较高。相关向量机模型对同一样品在同一分析线下预测的结果的相对标准偏差较小,模型稳定性较好。对比测试样品集的预测结果可知,相关向量机模型在稳定性和预测精度上优于另外两种模型,在土壤元素含量检测的实际应用中更适用于激光诱导击穿光谱技术的定量分析。后续拟将相关向量机算法进行优化,并将其应用到便携式激光诱导击穿光谱检测仪上。

## 参 考 文 献

- [1] DeLucia F C, Samuels A C, Harmon R S, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS): a promising versatile chemical sensor technology for hazardous material detection[J]. *IEEE Sensors Journal*, 2005, 5(4): 681-689.
- [2] Wang Z, Yuan T B, Hou Z Y, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy in China[J]. *Frontiers of Physics*, 2014, 9(4): 419-438.
- [3] Popov A M, Labutin T A, Zorov N B. Application of laser-induced breakdown spectrometry for analysis of environmental and industrial materials[J]. *Moscow University Chemistry Bulletin*, 2009, 64(6): 366-377.
- [4] Li X F, Zhou W D, Li K X, *et al.* Laser ablation fast pulse discharge plasma spectroscopy analysis of Pb, Mg and Sn in soil[J]. *Optics Communications*, 2012, 285(1): 54-58.
- [5] Yu Y L, Zhou W D, Qian H G, *et al.* Simultaneous determination of trace lead and chromium in water using laser-induced breakdown spectroscopy and paper substrate[J]. *Plasma Science and Technology*, 2014, 16(7): 683-687.
- [6] Yuan Y, Li S Q, Yao Q. Dynamic behavior of sodium release from pulverized coal combustion by phase-selective laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Proceedings of the Combustion Institute*, 2015, 35(2): 2339-2346.
- [7] Yin W B, Zhang L, Dong L, *et al.* Design of a laser-induced breakdown spectroscopy system for on-line quality analysis of pulverized coal in power plants[J]. *Applied Spectroscopy*, 2009, 63(8): 865-872.
- [8] Lee T W, Hegde N. Laser-induced breakdown spectroscopy for *in situ* diagnostics of combustion parameters including temperature [J]. *Combustion and Flame*, 2005, 142(3): 314-316.
- [9] Gounder J D, Kutne P, Meier W. Development of a laser-induced plasma probe to measure gas phase plasma signals at high pressures and temperatures [J]. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2012, 74/75: 66-73.

- [10] Zhu Z H, Li J M, Guo Y M, *et al.* Accuracy improvement of boron by molecular emission with a genetic algorithm and partial least squares regression model in laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2018, 33(2): 205-209.
- [11] Fortes F J, Moros J, Lucena P, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Analytical Chemistry, 2013, 85(2): 640-669.
- [12] Wang J M, Yan H Y, Zheng P C, *et al.* Quantitative detection of nutrient elements in soil based on laser induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(11): 1111002. 王金梅, 颜海英, 郑培超, 等. 基于激光诱导击穿光谱定量检测土壤中营养元素的研究[J]. 中国激光, 2017, 44(11): 1111002.
- [13] Yang W B, Li B C, Han Y L, *et al.* Quantitative analysis of trace oxygen concentration in argon and nitrogen based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese Journal of Lasers, 2017, 44(10): 1011001. 杨文斌, 李斌成, 韩艳玲, 等. 激光诱导击穿光谱技术定量分析氩气和氮气中的痕量氧含量[J]. 中国激光, 2017, 44(10): 1011001.
- [14] Singh J P, Almirall J R, Sabsabi M, *et al.* Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS)[J]. Analytical and Bioanalytical Chemistry, 2011, 400(10): 3191-3192.
- [15] Uzma G, Junaid M, Alamgir K, *et al.* Measurement of plasma parameters of calcium and silicon in a rock sample using laser induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(10): 3266-3269.
- [16] Wang J S, Qiao D P, Lu Y Z, *et al.* Quantitative analysis of laser-induced breakdown spectroscopy in rocks by using intensity normalization method[J]. Chinese Journal of Lasers, 2010, 37(1): 225-230. 汪家升, 乔东坡, 陆运章, 等. 强度归一化法定量分析岩石激光诱导击穿光谱[J]. 中国激光, 2010, 37(1): 225-230.
- [17] Pandhija S, Rai N K, Pathak A K, *et al.* Calibration curve with improved limit of detection for cadmium in soil: an approach to minimize the matrix effect in laser-induced breakdown spectroscopic analysis[J]. Spectroscopy Letters, 2014, 47(8): 579-589.
- [18] 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.
- [19] Wang C L, Liu J G, Zhao N J, *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.
- [20] Wu Y Q, Liu J, Mo X X, *et al.* Quantitative analysis of chromium in vegetable oil based on double pulse-laser-induced breakdown spectroscopy and least squares support vector machine[J]. Chinese Journal of Analytical Chemistry, 2016, 44(12): 1919-1926. 吴宜青, 刘津, 莫欣欣, 等. 共轴双脉冲激光诱导击穿光谱和最小二乘支持向量机法定量分析植物油中铬[J]. 分析化学, 2016, 44(12): 1919-1926.
- [21] Xiang L R, Ma Z H, Zhao X Y, *et al.* Comparative analysis of chemometrics method on heavy metal detection in soil with laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Spectroscopy and Spectral Analysis, 2017, 37(12): 3871-3876. 项丽蓉, 麻志宏, 赵欣宇, 等. 基于不同化学计量学方法的土壤重金属激光诱导击穿光谱定量分析研究[J]. 光谱学与光谱分析, 2017, 37(12): 3871-3876.
- [22] Brabanter K, Karsmakers P, Ojeda F, *et al.* LS-SVMLab toolbox user's guide[EB/OL]. [2010-06-30]. [https://www.esat.kuleuven.be/sista/lssvmlab/downloads/TutorialLSSVmlab1\\_6.pdf](https://www.esat.kuleuven.be/sista/lssvmlab/downloads/TutorialLSSVmlab1_6.pdf)