

多元素 LIBS 分析的标准化交叉验证及其优化

钟奇秀^{1, 2, 3}, 赵天卓^{1, 2, 3*}, 李欣^{1, 2, 3}, 连富强^{1, 3}, 肖红^{1, 3},
聂树真^{1, 3}, 孙思宁^{3, 4}, 樊仲维^{1, 2, 3}

1. 中国科学院空天信息创新研究院, 北京 100094
2. 中国科学院大学光电学院, 北京 100049
3. 国家半导体泵浦激光工程技术研究中心, 北京 100094
4. 北京国科世纪激光技术有限公司, 北京 102211

摘要 交叉验证是用于验证模型性能的一种统计分析方法,可避免由训练集与测试集重合引起的过拟合。进行交叉验证时通常使用交叉验证均方根误差(RMSECV)的均值来表征多元素的分析准确度。但对于激光诱导击穿光谱(LIBS)用于多元素分析的情况,发现各元素的 RMSECV 与其在样品中的浓度范围可近似用线性关系表述,由于不同元素在样品集中的浓度范围差异很大,不同元素之间的 RMSECV 差异较大,实验中 C 与 Cr 在样品集中的浓度范围差异为 28.11 倍,其 RMSECV 差异达到 8.96 倍。发现 RMSECV 均值对于个别元素过于灵敏,在数据优化过程中,可能导致其不能反映大多数元素的分析准确度变化趋势。为减小 RMSECV 均值对不同元素的灵敏度差异,更全面地表征多元素的分析准确度,提出了多元素的 RMSECV 标准化方法,即将各元素的 RMSECV 与该元素在样品集中的浓度范围相除,并引入标准化交叉验证均方根误差(SRMSECV)的概念。LIBS 检测受测量条件波动(如激光脉冲能量、振动等)等不确定因素的影响,会引入异常光谱,并对分析准确度产生负面影响。为通过滤除异常光谱来提高多元素分析准确度,利用光谱面积筛选对光谱数据进行预处理,以同一样品下各张光谱的面积中位数为中心,选定某一光谱面积区间,舍弃该区间之外的光谱,并使用余下光谱用作定量分析。在此基础上,通过对 0.5 Pa 真空环境下的 10 块 Ni 基合金中的 14 种元素成分进行的多谱线内标法定量分析展开实验验证。标准化后各元素 RMSECV 的相对标准差(RSD)由 68.7%减小至 48.9%,元素间的 RMSECV 的最大差异由 8.96 倍降低至 3.93 倍,表明 SRMSECV 均值能够较全面表征多元素的分析准确度,从而有利于实现定标曲线的全自动优化。在优化面积筛选跨度下,各元素定标模型的决定系数(R^2)均值与 SRMSECV 均值都得到一定程度的改善,证明光谱面积筛选对于提高多元素分析准确度的价值。

关键词 激光诱导击穿光谱; 标准化交叉验证; 光谱面积筛选; 多元素分析

中图分类号: O433.4 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3964/j.issn.1000-0593(2020)02-0622-06

引言

激光诱导击穿光谱由于无需样品预处理,检测速度快,且能够实现多元素实时在线检测,已在工业生产、环境监测、食品安全、垃圾回收等多个领域得到广泛应用^[1-7]。交叉验证的基本思想是通过对样本进行多次划分,每次将部分样本用于训练模型,而剩余样本用于测试模型,直至将所有样本既用作训练,又用作测试,再将所有结果合并用于估计泛

化误差^[8]。近年来,交叉验证在激光诱导击穿光谱(laser-induced breakdown spectroscopy, LIBS)定量分析领域已有所应用,并取得良好效果。Labutin^[9]等对碳锰钢中的 C 进行了检测,并使用主成分回归方法进行定量分析,主成分个数为 4 时,对 C 的交叉验证均方根误差(root mean square error of cross-validation, RMSECV)为 0.045%。Cama-Moncuill 等^[10]利用偏最小二乘算法对奶粉中的 Ca 进行定量分析,并分别对定标模型进行交叉验证与外部验证,对 Ca 的 RMSECV 为 0.062%,外部验证均方根误差为 0.068%。谷艳红

收稿日期: 2018-12-16, 修订日期: 2019-05-10

基金项目: 国家重大科学仪器设备开发专项(2014YQ120351), 国家自然科学基金项目(61675210)资助

作者简介: 钟奇秀, 1994 年生, 中国科学院空天信息创新研究院硕士研究生 e-mail: zhongqixiu16@mails.ucas.ac.cn

* 通讯联系人 e-mail: zhaotianzhuo@aoe.ac.cn

等利用偏最小二乘算法对钢合金中的 Ni 和 Cr 进行定量分析,对两种元素的平均预测相对误差分别为 6.349% 与 5.940%。陈添兵等^[1]先使用多元散射校正方法对猪肉的 LIBS 光谱进行预处理,再对其中的 Pb 进行定量分析,其 RMSECV 为 0.302%。

进行交叉验证时通常使用各元素的 RMSECV 均值来评价对多元素的分析准确度,但将 LIBS 用于多元素分析时,不同元素的 RMSECV 大小存在较大差异,导致以 RMSECV 均值为评价指标进行数据优化时,容易淹没某些 RMSECV 较小元素的分析准确度的变化趋势。另外,人们往往通过重复测量以期减小随机误差。但是,重复测量过程中受测量条件波动等不确定因素的影响,会引入异常光谱,对分析准确度会产生负面影响。

本文提出了多元素的 RMSECV 标准化方法,并引入标准化交叉验证均方根误差(standardized root mean square error of cross-validation, SRMSECV)的概念,可有效缩小元素间 RMSECV 的差异,更全面地表征多元素的分析准确度,从而在数据优化过程中体现多数元素的分析准确度的变化趋势。此外,通过光谱面积筛选,有效滤除 LIBS 检测中存在的异常光谱,并使各元素的定标模型的决定系数(coefficient of determination, R^2)均值与 SRMSECV 均值都得到一定程度改善。

1 实验部分

对 10 块 Ni 基标样进行了检测气压维持在 0.5 Pa 左右。所使用的 Nd:YAG 激发光源(GKNQL-1064-10,北京国科世纪激光),输出波长为 1 064 nm,脉冲能量为 55 mJ,脉宽为 20 ns,重复频率为 5 Hz。调焦系统将激光与等离子信号探测系统的焦点汇聚于一点,并具有同步变焦功能,实验中

输出镜至样品表面距离固定为 1.8 m。四通道型光纤光谱仪(AvaSpec-Desktop, Avantes)波长范围为 190~557 nm,分辨率为 0.04 nm,受激光器触发,积分时间为 1.05 ms,积分延迟为 0.6 μ s。实验对每块样品均进行 500 个脉冲的测试,为减小光谱仪的读数误差,每累计 50 个脉冲输出一幅光谱,输出结果为 50 次测试的均值,即对每个样品共获得 10 幅经平均的光谱。

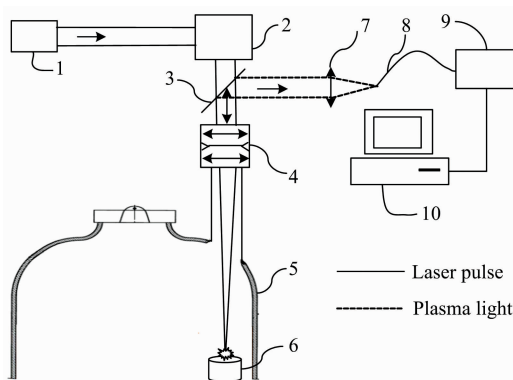


图 1 实验装置示意图

- 1: Nd:YAG 激光器; 2: 光束折转系统; 3: 分光镜;
4: 变焦透镜组; 5: 中频炉; 6: 样品; 7: 收集透镜;
8: 光纤; 9: 光纤光谱仪; 10: 计算机

Fig. 1 Schematic diagram of the experimental setup

- 1: Nd:YAG laser; 2: Beam turning system; 3: Spectroscopic;
4: Zoom lens group; 5: Intermediate frequency furnace;
6: Sample; 7: Collecting lens; 8: Optical fiber;
9: Fiber optic spectrometer; 10: Computer

实验样品集由 10 块 Ni 基合金(安泰科技)组成,表 1 给出了各元素在其中的浓度范围。

表 1 样品集中各元素的浓度范围(Wt%)

Table 1 Concentration range (Wt%) of each element in the sample set

Ti	Cr	Mn	V	Fe	Co	Mo
0.28~2.18	9.77~15.11	0.22~1.08	0.23~1.43	0.21~1.09	0.30~1.45	3.00~5.55
Nb	W	Al	Si	C	Zr	Cu
1.21~3.58	0.16~1.30	4.61~8.64	0.20~0.94	0.06~0.25	0.04~0.34	0.19~0.93

2 各元素定标模型及分析准确度

先利用多谱线内标法根据 10 块 Ni 基样品的光谱信息构建定标模型,并选出各元素 R^2 较高的一定数量的特征谱线对,继而通过留一交叉验证对各定标模型的性能进行测试,最终选用各元素 RMSECV 最低的定标模型。

进行交叉验证时,常使用 RMSECV 来表征定标模型的好坏,RMSECV 越小表明定标模型对测试集样品中的元素含量的分析准确度越高,其计算公式如式(1)

$$\text{RMSECV}(\text{Wt}\%) = \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (c_i - \hat{c}_i)^2} \quad (1)$$

式中, c_i 为被选为预测集的第 i 个样品的参考浓度值, \hat{c}_i 为根据去除第 i 个样品后建立的定标模型所预测的第 i 个样品浓度值。

使用多谱线内标法构建的各元素定标模型所选用的分析线组与内标线组如表 2 所示,其中内标元素均选用基体元素 Ni,各定标模型的 R^2 与 RMSECV 如表 3 所示。

3 SRMSECV 定义及分析准确度表征

进行交叉验证时,通常根据 RMSECV 的大小来估计定标模型的泛化误差。但是,多谱线内标法构建的定标模型的 RMSECV 的元素间差异较大,实验中 C 与 Cr 的差异高至 8.96 倍,导致 RMSECV 均值无法较全面地表征多元素的分

表 2 各元素定标模型所选用的分析线组与内标线组

Table 2 Analysis lines combination and internal standard lines combination of each element's calibration model

元素	分析线组/nm	内标线组/nm
Ti	I 334.853	I 336.681+ II 231.604
Cr	II 297.708+ II 276.547	II 243.789+ II 229.749
Mn	II 257.61	I 231.234+ II 243.789+ I 274.675
V	II 291.002+ II 297.565+ I 292.362	II 231.234+ II 266.525+ I 298.413+ I 336.681
Fe	II 273.955	I 274.657+ I 356.637
Co	II 252.862+ II 243.698+ I 313.221+ II 258.033	II 243.789+ I 298.413+ I 356.637
Mo	II 268.414+ I 294.566+ II 265.335	I 232.003+ I 352.344+ I 336.681
Nb	II 245.809+ II 245.668	I 231.234+ II 266.525+ I 336.681
W	II 259.874+ I 275.305+ I 361.752	II 230.299+ I 274.675+ I 352.344
Al	II 458.582+ I 394.401	I 352.344
Si	I 257.715+ I 288.158+ II 237.426+ II 233.461	I 232.003+ II 266.525+ I 352.344
C	II 274.649+ I 501.709+ II 312.415	I 274.675+ I 232.003
Zr	II 427.352	I 274.675+ I 356.637+ I 336.681+352.454
Cu	I 327.396+ I 348.376	II 230.299+ I 298.413+ I 352.344+ I 352.454

表 3 各元素定标模型的 R^2 与 RMSECVTable 3 R^2 and RMSECV of the calibration model for each element

	R^2	RMSECV /(wt%)		R^2	RMSECV /(wt%)
Ti	0.989 9	0.122 5	Nb	0.990 8	0.178 0
Cr	0.993 4	0.329 8	W	0.867 9	0.230 5
Mn	0.995 8	0.050 2	Al	0.977 8	0.279 6
V	0.992 5	0.058 5	Si	0.954 6	0.082 1
Fe	0.925 0	0.101 6	C	0.877 8	0.036 8
Co	0.981 3	0.099 3	Zr	0.945 7	0.038 3
Mo	0.958 2	0.292 4	Cu	0.854 5	0.141 6

析准确度。因此,将 RMSECV 均值选为数据优化的评价指标时,可能不能反映大多数元素的分析准确度的变化趋势。

本文发现,不同元素在样品集中浓度范围的差异是造成元素间 RMSECV 差异的重要因素。利用多谱线内标法构造定标模型,即是利用最小二乘法对某元素的特征谱线对的强度与其在样品中的浓度进行拟合。当样品中某元素浓度等于该元素在样品集中的浓度均值时,对浓度的回归值等于基准值,定标模型在理论上对该元素浓度的预测偏差为 0;浓度偏离浓度均值越大,回归值与基准值的偏差越大,预测偏差也越大。为证明 RMSECV 与浓度范围间的相关性,使用最小二乘法对其进行拟合验证,结果表明 RMSECV 与浓度范围间可近似用线性关系表述,其 R^2 为 0.7327,如图 2 所示。

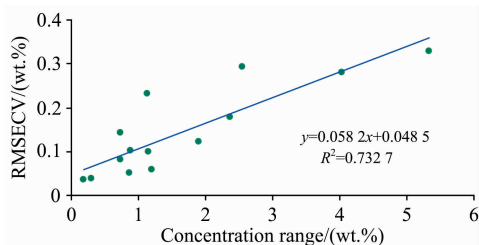


图 2 RMSECV 与元素浓度范围的线性最小二乘法关系曲线
Fig. 2 Linear least square curve between RMSECV and concentration range of each element

为此,提出标准化交叉验证均方根误差(SRMSECV),其计算公式由式(2)给出

$$\text{SRMSECV} = \frac{1}{\text{CS}} \sqrt{\frac{1}{N} \sum_{i=1}^N (c_i - \hat{c}_i)^2} = \frac{\text{RMSECV}}{\text{CS}} \quad (2)$$

式中,CS为某元素在样品集中的浓度跨度,其他参数的定义在介绍 RMSECV 时已给出。由于 RMSECV 的单位与浓度跨度相同,SRMSECV 是无量纲参数。图 3 给出了各元素标准化前后的 RMSECV,由于 RMSECV 与浓度跨度具有较高的线性相关性,标准化后各元素 RMSECV 的相对标准差(relative standard deviation, RSD)由 68.7%降至 48.9%,其均值对不同元素的灵敏度差异显著减小,元素间的 RMSECV 最大差异由 8.96 倍降至 3.93 倍。

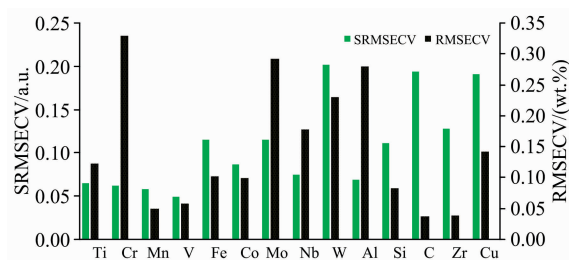


图 3 各元素的 RMSECV 及 SRMSECV
Fig. 3 RMSECV and SRMSECV of each element

RMSECV 均值对于个别元素过于灵敏,在数据优化过程中,可能导致其无法反映大多数元素分析准确度的变化趋势。以各样品的光谱面积中位数(后文统称 S)为中心,在(0.977 5S, 1.022 5S)区间进行光谱面积筛选时,各元素定标模型的 RMSECV 与 SRMSECV 如表 4 所示。

经过光谱面积筛选,14 种元素中,虽然有 11 种元素的 RMSECV 减小,但由于 Mo 元素的 RMSECV 本身较大,且在面积筛选后出现较明显的恶化,导致各元素的 RMSECV 均值由 0.145 8%增大至 0.148 2%,掩盖了多数元素 RMSECV 减小的趋势。若改用 SRMSECV 来表征分析准确度,则各元素的 SRMSECV 均值由面积筛选前的 0.108 6 减小至

0.108 3, 多数元素 RMSECV 减小的趋势得以体现。这表明, 相较于 RMSECV 均值, SRMSECV 均值能够更全面地表征多元分析准确度, 更有利于实现定标曲线的全自动优化。

表 4 光谱面积筛选区间(0.977 5S, 1.022 5S)下各元素定标模型的 RMSECV 与 SRMSECV

Table 4 RMSECV and SRMSECV of each element under the spectral area screening interval(0.977 5S, 1.022 5S)

评价指标	RMSECV / (Wt%)	SRMSECV	评价指标	RMSECV / (Wt%)	SRMSECV
Ti	0.121 7	0.064 2	Nb	0.177 5	0.074 9
Cr	0.328 1	0.061 4	W	0.229 8	0.201 6
Mn	0.050 4	0.058 6	Al	0.279 4	0.069 3
V	0.061 6	0.051 3	Si	0.073 6	0.099 4
Fe	0.101 1	0.114 7	C	0.035 9	0.189 1
Co	0.095 0	0.082 4	Zr	0.037 1	0.123 9
Mo	0.341 6	0.133 9	Cu	0.141 3	0.190 7

4 不同光谱面积跨度区间的 SRMSECV 变化规律

光谱面积筛选, 即是根据同一样品的各张等离子光谱的谱图信息选定某一数值, 如光谱面积的均值、中位数、中间值等, 并以此数值为中心, 选定某一光谱面积区间, 舍弃面积在该区间之外的光谱, 使用余下光谱进行定量分析。LIBS 检测中往往存在异常光谱, 其特征之一是面积较正常光谱偏大或偏小。同一样品下只有 10 张光谱且当中存在异常光谱时, 均值光谱会包含异常光谱信息, 而中位数光谱往往由正常光谱平均而成, 故将光谱面积中位数 S 选作筛选中心。

多元分析准确度可由各元素定标模型的 R^2 均值与 SRMSECV 均值体现。为研究筛选区间跨度对 R^2 均值与 SRMSECV 均值的影响, 分别在 6 个跨度不同的区间下进行光谱面积筛选, 并利用多谱线内标法对筛选剩余的光谱进行定量分析, 结果如图 4 所示。

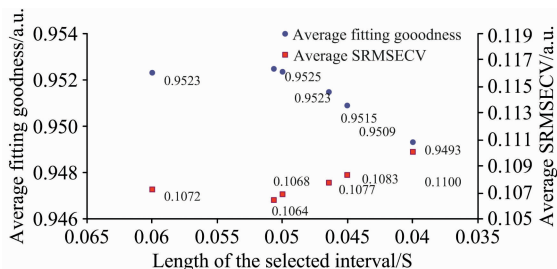


图 4 R^2 均值与 SRMSECV 均值随筛选区间跨度的变化规律
Fig. 4 The variation of the average R^2 and the average SRMSECV with the span of the screening interval

未经光谱面积筛选时, 各元素定标模型的 R^2 均值为 0.950 4, SRMSECV 均值为 0.108 6。随着筛选跨度逐渐缩小, R^2 均值呈现先增大后减小的趋势, 而 SRMSECV 均值

则呈现先减小后增大的趋势。

出现这种现象, 是由于构建定标模型时, 各样品的所有光谱共同组成样本, 而各样本点则由单个样品的各幅光谱组成。各样本点均存在两类误差, 一类是随机误差, 由光谱仪基底噪声、烧蚀面形貌等因素引入, 另一类则是粗大误差, 由测量条件波动(如激光脉冲能量, 振动)等因素引入。随机误差广泛存在于各张光谱中, 而异常光谱中既包含随机误差, 也包含粗大误差。采样次数较多时, 各张光谱所组成整体的随机误差趋向于 0, 且异常光谱较集中地分布于光谱面积分布区间的两端。筛选跨度本身较宽时, 缩小筛选跨度能够有效滤去异常光谱, 从而减小粗大误差。然而, 光谱面积筛选在滤去异常光谱时, 变相减少了采样次数, 致使筛选剩余光谱组成整体的随机误差增大。当筛选跨度减小到一定程度时, 面积筛选减小粗大误差的效果已不明显, 而随机误差随着光谱张数减少逐渐增大, 导致分析准确度反而下降。

表 5 给出的是在优化筛选跨度下, 进行光谱面积筛选所获得的各元素定标模型的 R^2 与 SRMSECV。

表 5 (0.974 7S, 1.025 3S) 跨度下各元素定标模型的 R^2 与 SRMSECV

Table 5 The R^2 and SRMSECV of each element under the spectral area screening interval (0.974 7 S, 1.025 3 S)

评价指标	R^2	SRMSECV	评价指标	R^2	SRMSECV
Ti	0.990 0	0.064 3	Nb	0.992 4	0.071 3
Cr	0.993 1	0.060 6	W	0.870 7	0.200 5
Mn	0.995 6	0.058 4	Al	0.977 5	0.069 8
V	0.992 7	0.049 6	Si	0.963 3	0.104 4
Fe	0.929 3	0.112 7	C	0.882 8	0.191 8
Co	0.982 5	0.079 0	Zr	0.947 7	0.126 0
Mo	0.958 2	0.111 7	Cu	0.858 5	0.188 9

经过光谱面积筛选, 14 种分析元素中, 有 10 种元素定标模型的 R^2 得到优化, R^2 均值由 0.950 4 升至 0.952 5; 有 11 种元素定标模型的 SRMSECV 得到优化, SRMSECV 均值由 0.108 6 降至 0.106 4。可见, 在合适的筛选跨度下进行光谱面积筛选, 可在一定程度上提高 LIBS 的多元分析准确度。

5 结论

通过对 RMSECV 进行标准化, 可有效减小元素间的 RMSECV 差异, 与 RMSECV 均值相比, SRMSECV 均值能够更全面表征多元的分析准确度, 将后者作为评价指标进行数据优化时, 能够体现多数元素分析准确度的变化趋势。在 0.5 Pa 真空下, 对 10 块 Ni 基标样进行了检测, 使用光谱面积筛选进行预处理后, 利用多谱线内标法对其中的 14 种元素成分进行了定量分析。在优化光谱面积筛选跨度下, 各元素定标模型的 R^2 均值与 SRMSECV 均值都得到一定程度改善。

References

- [1] Noll R, Fricke-Begemann C, Connemann S, et al. *Journal of Analytical Atomic Spectrometry*, 2018, 33(6): 945.
- [2] Dixit Y, Casado-Gavaldà M P, Cama-Moncunill R, et al. *Meat Science*, 2017, 130: 47.
- [3] Sturm V, Meinhardt C, Fleige R, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2017, 136: 66.
- [4] Merk S, Scholz C, Florek S, et al. *Spectrochimica Acta Part B: Atomic Spectroscopy*, 2015, 112: 10.
- [5] Dutouquet C, Gallou G, Le Bihan O, et al. *Talanta*, 2014, 127: 75.
- [6] Nassef O A, Ahmed H E, Harith M A. *Analytical Methods*, 2016, 8(39): 7096.
- [7] Multari R A, Cremers D A, Dupre J A M, et al. *Journal of Agricultural and Food Chemistry*, 2013, 61(36): 8687.
- [8] YANG Liu, WANG Yu(杨柳, 王钰). *Application Research of Computers(计算机应用研究)*, 2015, 32(5): 1287.
- [9] Labutin T A, Zaytsev S M, Popov A M, et al. *Optics Express*, 2014, 22(19): 22382.
- [10] Cama-Moncunill X, Markiewicz-Keszycka M, Dixit Y, et al. *Food Control*, 2017, 78: 304.
- [11] CHEN Tian-bing, LIU Mu-hua, HUANG Lin, et al(陈添兵, 刘木华, 黄林, 等). *Chinese Journal of Analytical Chemistry(分析化学)*, 2016, 44(7): 1029.

Standardized Cross-Validation and Its Optimization for Multi-Element LIBS Analysis

ZHONG Qi-xiu^{1, 2, 3}, ZHAO Tian-zhuo^{1, 2, 3*}, LI Xin^{1, 2, 3}, LIAN Fu-qiang^{1, 3}, XIAO Hong^{1, 3}, NIE Shu-zhen^{1, 3}, SUN Si-ning^{3, 4}, FAN Zhong-wei^{1, 2, 3}

1. Aerospace Information Research Institute, Chinese Academy of Sciences, Beijing 100094, China
2. School of Optoelectronics, University of Chinese Academy of Sciences, Beijing 100049, China
3. National Engineering Research Center for DPSSL, Beijing 100094, China
4. Beijing GK Laser Technology Co., Ltd., Beijing 102211, China

Abstract Cross-validation is a statistical analysis method used to verify the performance of the model, which avoids the over-fitting caused by the coincidence of the training set and the test set. The average of the Root Mean Square Error of Cross-Validation (RMSECV) is often used for cross-validation to characterize the analytical accuracy of multiple elements. However, for the case of Laser-Induced Breakdown Spectroscopy (LIBS) applied to multi-element analysis, it is found that the RMSECV of each element can be approximately expressed in a linear relationship with its concentration range in the sample set. Since the concentration ranges of different elements in the sample set vary greatly, the difference in RMSECV between different elements is large. In the experiment, the difference between the concentration range of C and Cr in the sample set is 28.11 times, and the RMSECV difference is 8.96 times. It is found that during the optimization process, the average RMSECV may not reflect the trend of analysis accuracy of most elements, when it is too sensitive for individual elements. In order to reduce the sensitivity difference of the average RMSECV to different elements and to more fully characterize the analysis accuracy of multi-element, this paper proposes a multi-element RMSECV standardized method that divides the RMSECV of each element by the concentration range of the element in the sample set. The concept of Standardized Root Mean Square Error of Cross-Validation (SRMSECV) is therefore introduced. LIBS detection is affected by uncertain factors such as fluctuations in measurement conditions (such as laser pulse energy, vibration, etc.), which will generate abnormal spectra and have a negative impact on analysis accuracy. The median area of all spectra of the same sample is selected as the center and a spectral area interval is selected. The spectra whose area is outside the interval are discarded and the remaining spectra are used for quantitative analysis. In order to improve the multi-element analysis accuracy by filtering out the abnormal spectra, the spectral data is pre-processed by spectral area screening. On this basis, the quantitative analysis of the multi-line internal standard method for 14 elemental components in 10 Ni-based alloys in a 0.5 Pa vacuum environment was carried out. After standardization, the relative standard deviation (RSD) of RMSECV of each element decreased from 68.7% to 48.9%, and the maximum difference of RMSECV between elements decreased from 8.96 times to 3.93 times. It showed that the average SRMSECV can comprehensively characterize the analysis ac-

curacy of multi-element, which is beneficial to the automatic optimization of calibration curve. Under the optimized area screening span, the average value of the coefficient of determination (R^2) and the average SRMSECV of the 14 elements were improved to some extent, which proved the value of spectral area screening for improving the accuracy of multi-element analysis.

Keywords Laser-induced breakdown spectroscopy; Standardized cross-validation; Spectral area screening; Multivariate analysis

(Received Dec. 16, 2018; accepted May 10, 2019)

* Corresponding author

更 正

刊登在《光谱学与光谱分析》第 39 卷第 12 期第 3705 页中文摘要第 9 行、第 3707 页左栏第 10 行、第 3709 页左栏第 5 行、英文摘要第 13 行：“320~340 nm”应为“280~315 nm”；“340~420 nm”应为“315~340 nm”。

特此更正！

《光谱学与光谱分析》期刊社

2020 年 2 月 1 日