

# 基于支持向量机算法的多环芳烃表面增强拉曼光谱的定量分析

陈阳<sup>\*\*</sup>, 严霞, 张旭, 史晓凤, 马君<sup>\*</sup>

中国海洋大学光学光电子实验室, 山东 青岛 266100

**摘要** 以硫氰化钾(KSCN)为内标物,利用主成分分析(PCA)降维,利用支持向量机(SVM)算法建立定量分析模型——支持向量回归(SVR),并结合网格搜索(GS)、遗传算法(GA)和粒子群优化算法(PSO)三种参数优化方法,实现了芘、菲单一溶液和混合溶液的定量分析。研究表明:以 KSCN 为内标物,提高了定量分析结果的准确性;利用 PCA 降维提高了建模速度;三种优化模型对芘预测的平均相对误差(ARE)在 7.6% 以内,对菲预测的 ARE 在 11.3% 以内;三种参数优化方法对同一物质的预测结果相近,但 GS 的运算速度最快;综合考虑误差和分析速度后,采用 GS-SVR 模型获得了菲、芘混合溶液的最佳结果。表面增强拉曼光谱(SERS)技术结合 SVM 算法有望实现多环芳烃的定量分析。

**关键词** 光谱学; 表面增强拉曼光谱; 多环芳烃; 支持向量机; 定量分析

中图分类号 O657.37

文献标识码 A

doi: 10.3788/CJL201946.0311005

## Surface-Enhanced Raman Spectroscopy Quantitative Analysis of Polycyclic Aromatic Hydrocarbons Based on Support Vector Machine Algorithm

Chen Yang<sup>\*\*</sup>, Yan Xia, Zhang Xu, Shi Xiaofeng, Ma Jun<sup>\*</sup>

Optics & Optoelectronics Laboratory, Ocean University of China, Qingdao, Shandong 266100, China

**Abstract** Potassium thiocyanate (KSCN) is used as the internal standard. And principal component analysis (PCA) is utilized to reduce the dimension. Quantitative analysis model, that is, support vector regression (SVR), is established by support vector machine (SVM) algorithm. Meanwhile, three parameter optimization methods, that is grid search (GS), genetic algorithm (GA) and particle swarm optimization (PSO), are used to fulfill quantitative analysis of single and mixed solutions of pyrene and phenanthrene. The research results show that the use of KSCN as the internal standard improves the accuracy of the quantitative mensuration results. The modeling speed is improved by PCA dimensionality reduction. The average relative errors (AREs) of pyrene solution predicted by three optimized models are within 7.6%. The AREs of phenanthrene solution prediction are within 11.3%. The three parameter optimization methods have similar prediction results for the same sample, but the operating rate of GS is the fastest. Considering the errors and analysis speed, the best results of phenanthrene and anthracene mixed solution are obtained by GS-SVR model. Surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS) technology combined with SVM algorithm is expected to actualize quantitative analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons.

**Key words** spectroscopy; surface-enhanced Raman spectroscopy (SERS); polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs); support vector machine (SVM); quantitative analysis

**OCIS codes** 300.6450; 290.5860; 280.1545

## 1 引 言

多环芳烃(PAHs)具有难降解、易生物富集、高

致癌、致畸、致突变等特性<sup>[1]</sup>,且会通过大气沉降和石油泄漏等多种途径污染环境<sup>[2]</sup>,最终对人类健康造成严重危害。因此,及早发现、治理 PAHs 至关

收稿日期: 2018-10-22; 修回日期: 2018-12-11; 录用日期: 2018-12-18

基金项目: 国家自然科学基金(41476081)、山东省重点研发计划(2016GSF115020)

\* E-mail: majun@ouc.edu.cn; \*\* E-mail: silence19910228@163.com

重要。为快速鉴定环境受污染的程度,从而有针对性地采取污染治理措施,需要快速准确地判别 PAHs 含量。表面增强拉曼光谱(SERS)技术<sup>[3]</sup>具有灵敏度高、无需样品预处理、操作简便、信息内容丰富、能够获取分子的结构信息等特点,因此,本课题组前期利用 SERS 技术对环境水中的 PAHs<sup>[4]</sup>和抗生素<sup>[5]</sup>进行了大量研究,以期将 SERS 技术应用于环境水中污染物的定量分析。虽然 SERS 技术具有诸多优点,但在实际分析过程中,SERS 信号非常容易受到基底的干扰,使得光谱的重现性变差,而内标法则可以有效降低基底的干扰。近年来,研究人员常以硫氰化钾(KSCN)作为内标物。2016年,刘江美等<sup>[6]</sup>选用 KSCN 作为内标物,实现了 SERS 技术对亚胺硫磷的定量分析,并建立了线性分析模型。2017年,梁庆优等<sup>[7]</sup>以 KSCN 为内标物,建立了内标 SERS 测定水性有机涂料中石墨含量的方法。

支持向量机(SVM)是数据挖掘中的一项新技术,由 Cortes 等<sup>[8]</sup>于 1995 年提出,是借助于最优化方法解决数据挖掘的新工具,它克服了神经网络的诸多缺点,并具有全局最优性和较好的推广能力,因此受到了国内外众多学者的广泛关注。2015年,翁士状<sup>[9]</sup>利用 SERS 技术对乙基对氧磷、甲基对硫磷及敌瘟磷三种有机农药进行定量分析,将线性回归与 SVM 结合建立了方均根误差均低于 0.1 mg/L 的回归模型,实现了 SERS 技术对有机磷农药的定量分析。2017年,房晓倩等<sup>[10]</sup>利用 SERS 技术结合一元线性回归、多元线性回归和支持向量机等多种方法建模,实现了对市售碳酸饮料中苯甲酸钠的快速定量检测。2018年,Tong 等<sup>[11]</sup>基于主成分分析(PCA)和最小二乘支持向量机(LS-SVM),结合 SERS 探测了低土壤水溶性氮浓度和高土壤水溶性氮浓度,获得了准确度为 86.67% 的定量分析模型。

本研究针对基体效应,通过加入内标物 KSCN 来校正基底的影响,提高定量分析的准确率;同时,结合 SVM 算法建立多元定量分析模型,并将其应用于两种常见 PAHs——芘(Pyrene, Pyr)和菲(Phenanthrene, Phe)的快速定量分析。此外,采用三种常见的参数优化方法——网格搜索法(GS)、遗传算法(GA)和粒子群优化算法(PSO)优化定量分析模型的内部参数,实现对 PAHs 的快速定量分析。

## 2 实验部分

### 2.1 实验仪器及样品

实验仪器:窄线宽半导体激光器(FC-785-500-

MM,上海熙隆光电科技有限公司,上海),激发波长为 785 nm,激光器耦合入光纤的功率可调,最大为 500 mW;Y 形反射式光纤探头(785 nm RPB, InPhotonics 公司,美国);小型光谱仪(QE65000, Ocean Optics 公司,美国)。

实验材料:氯金酸( $\text{HAuCl}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、柠檬酸三钠、甲醇、硫氰化钾(国药集团化学试剂有限公司,分析纯),菲、芘(阿拉丁试剂有限公司,分析纯)。

### 2.2 样品制备

金纳米颗粒的制备参考 Frens 法<sup>[12]</sup>,以柠檬酸钠作为还原剂加热还原氯金酸,制备好的金纳米颗粒呈紫红色,冷却后待用。

芘和菲在水中的溶解度较低,故浓度为  $1 \times 10^{-2} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的标准芘、菲液由甲醇配制,然后用超纯水将其稀释成  $1 \times 10^{-9} \sim 100 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$  共 19 个不同浓度的单一样品备用;采用等体积混合配制芘、菲混合溶液,浓度同单一样品的溶液。

### 2.3 SVM 回归模型

SVM 最初用于分类。为解决回归拟合问题,Cortes 等<sup>[8]</sup>引入了不敏感损失函数  $\epsilon$ ,得到支持向量回归机(SVR)。

在不敏感损失函数  $\epsilon$  和 Lagrange 函数下,模型回归函数表示为

$$f(x) = \omega^* \phi(x) + b = \sum_{i=1}^l (\alpha_i - \alpha_i^*) K(x_i, x_j) + b, \quad (1)$$

式中: $\omega^*$  为权重向量; $\phi(x)$  为输入,共  $l$  维。 $b$  为截距; $\alpha_i$ 、 $\alpha_i^*$  为 Lagrange 因子; $K(x_i, x_j) = \phi(x_i) \phi(x_j)$  为核函数。在常用的核函数中,径向基函数(RBF)核函数具有准确率高和运行速度快的特点,因此本课题组采用 RBF 核函数。

在回归问题中,惩罚因子  $C$  和 RBF 内核参数  $g$  的大小通常由经验给定,在这种情况下不能保证回归模型能获得最佳的回归效果,因此,使用 GS、GA 和 PSO 三种参数优化方法来优化参数。

文中应用台湾大学林智仁教授开发的 LibSVM 工具箱,在 MATLAB R2015a 下运行。

## 3 结果讨论

### 3.1 多环芳烃芘、菲及其混合溶液的 SERS 光谱分析

将金溶胶、不同浓度的芘溶液、 $5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的氯化钠溶液按体积比为 6:18:1 的比例混合于比色皿中,待测。为减小“荧光褪色效应”对定量分析结果的影响,将混合后的溶液静置 5 min 后再置于拉曼

探测系统中进行 SERS 光谱采集。在光谱采集过程中,到达样品的激光功率约为 180 mW,积分时间为 10 s,连续进行 5 次探测,取平均(本课题组所用光谱均为 5 条光谱的平均值);在对固体进行拉曼探测时,为了保证探测过程中的拉曼特征峰峰值强度不超出光谱仪的测量范围,同时保护电荷耦合器件(CCD)和探测样品,到达样品的激光功率设置为 30 mW,积分时间为 1 s。

图 1(e)、(f)分别为芘溶液的 SERS 光谱以及固

体芘的拉曼光谱,可见,对于芘固体可以探测到 5 个特征峰,分别为 408, 592, 1066, 1242, 1405  $\text{cm}^{-1}$ 。图 1(c)、(d)分别为菲溶液的 SERS 光谱以及固体菲的拉曼光谱,可见,对于菲固体可以探测到 8 个特征峰,分别为 410, 548, 711, 1037, 1200, 1246, 1350, 1439  $\text{cm}^{-1}$ 。芘、菲的主要峰位归属如表 1 所示<sup>[13-14]</sup>。与固体的拉曼光谱相比,溶液的 SERS 光谱存在 13  $\text{cm}^{-1}$  以内的频移,这是由于金纳米颗粒与吸附在其表面的芘分子发生了电荷转移<sup>[15]</sup>。

表 1 芘、菲主要拉曼峰位归属及标记

Table 1 Main Raman peak position and symbol of pyrene and phenanthrene

PAH	Raman shift / $\text{cm}^{-1}$	SERS shift / $\text{cm}^{-1}$	Mode	Symbol
Pyrene (Pyr)	408	406	C—C—C bending	Pyr1
	592	586	C—C—C bending	Pyr2
	1066	1058	C—C stretching, C—H rocking	Pyr3
	1242	1229	C—C stretching	Pyr4
	1405	1399	C—C stretching	Pyr5
henanthrene (Phe)	410	406	C—C—C bending	Phe1
	548	544	C—C—C bending	Phe2
	711	702	C—C—C bending	Phe3
	1037	1029	C—C stretching, H—C—C bending	Phe4
	1200	1200	C—C stretching, H—C—C bending	Phe5
	1246	1240	H—C—C bending	Phe6
	1350	1349	C—C stretching, H—C—C bending	Phe7
	1439	1429	C—C stretching, H—C—C bending	Phe8

为进一步研究不同 PAHs 混合体系中各组分之间的相互影响,本课题组探测了芘、菲的混合溶液,其 SERS 光谱如图 1(b)所示,可以看出:芘与菲的一个特征峰在 406  $\text{cm}^{-1}$  处重合,菲在 1240  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰与芘在 1229  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰重合,其余特征峰的个数没有变化。但是,由于混合溶液中两物质间的相互竞争吸附,混合溶液的 SERS 特征峰强度与单一溶液强度相比略有减小。同时,特征峰有 10  $\text{cm}^{-1}$  以内的频移。因此,在混合溶液中提取芘的特征峰时,不考虑 406  $\text{cm}^{-1}$  (Pyr1) 处的特征峰,在提取菲的特征峰时,不考虑 406  $\text{cm}^{-1}$  (Phe1) 和 1240  $\text{cm}^{-1}$  (Phe6) 处的特征峰。

### 3.2 内标物与 SVM 定量输入选择

在 SERS 光谱探测过程中,激光能量波动、增强基底不均、背景噪声的改变等不稳定因素均会严重影响光谱的探测结果,这给直接根据不同浓度探测物的特征峰值强度进行光谱定量分析带来了较大误差。而合适的内标物,则能够校正这些不稳定因素对探测结果造成的影响,提高定量分析结果的准确性和稳定性<sup>[16-17]</sup>。选取内标物时,要求其必须与探测物不发生反应,相互之间的干扰尽量小,与溶液体

系的相容性好。本课题组选择 KSCN 作为内标物。实验发现,在 350 ~ 1800  $\text{cm}^{-1}$  范围内 KSCN 在 444  $\text{cm}^{-1}$  和 707  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰明显,如图 2 所示,由于其与菲在 707  $\text{cm}^{-1}$  处的谱峰重叠,而在 444  $\text{cm}^{-1}$  处与探测物无重叠,且受探测的影响较小,故选择 444  $\text{cm}^{-1}$  处的特征峰为内标参比峰。

图 3 和图 4 分别为加入内标物后不同浓度芘、菲的 SERS 光谱图,可以看出:随着探测物芘、菲浓度的增加,其 SERS 光谱各特征峰的峰值强度也增强,而内标物在 444  $\text{cm}^{-1}$  处的内标峰峰强几乎没有变化,表明内标物 KSCN 与探测物芘、菲之间的相互影响较小,可用于芘、菲的定量分析中。

归一化模型输入的特征参量可提高模型输入特征参量与输出的对应关系,提高模型定量分析的准确率。本课题组以内标峰为参照,对探测物的各特征峰进行峰值强度归一化处理。以芘为例,提取芘各特征峰的峰值强度与内标峰的峰值强度之比进行强度归一化,作为 SVM 模型输入的特征参量。结果表明,与不加内标物相比,加入内标物后对芘预测的平均相对误差由 37.74% 降低到 7.54%。利用归一化后的峰强作为模型输入的特征参量,实现了内

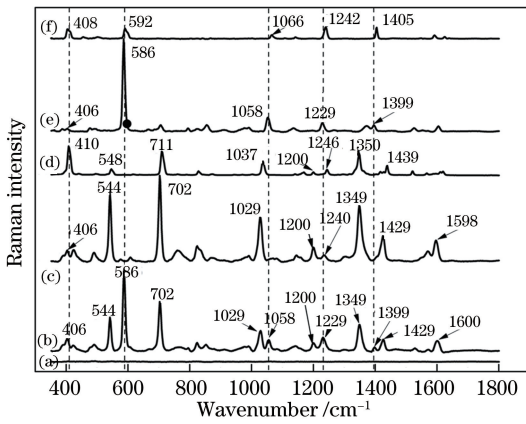


图 1 芘、菲及其混合溶液的 SERS 光谱及拉曼谱。(a)空白基底;(b)芘、菲混合溶液的 SERS 光谱;(c)菲溶液的 SERS 光谱;(d)菲固体的拉曼光谱;(e)芘溶液的 SERS 光谱;(f)芘固体的拉曼光谱

Fig. 1 SERS and Raman spectra of pyrene, phenanthrene and their mixed solution. (a) Blank substrate; (b) SERS spectrum of pyrene and phenanthrene mixed solution; (c) SERS spectrum of phenanthrene solution; (d) Raman spectrum of solid phenanthrene; (e) SERS spectrum of pyrene solution; (f) Raman spectrum of solid pyrene

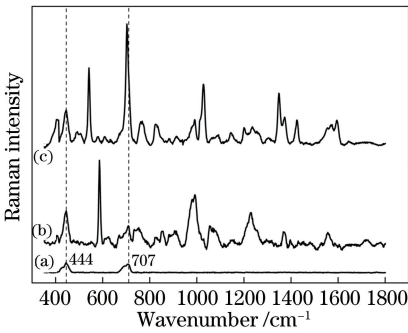


图 2 内标物与探测物混合溶液的 SERS 谱及拉曼光谱。(a) KSCN 固体的拉曼光谱;(b)内标物与芘混合液的 SERS 光谱;(c)内标物与菲混合溶液的 SERS 光谱

Fig. 2 SERS and Raman spectra of mixed solution of internal standard and measured samples. (a) Raman spectrum of solid KSCN; (b) SERS spectrum of mixed solution of internal standard and pyrene; (c) SERS spectrum of mixed solution of internal standard and phenanthrene

标法与化学计量学中多元分析法的结合,既有效降低了由实验测量条件和基体效应引起的扰动,又充分发挥了 SVM 模型多元定量分析的优势,可极大地提高定量分析的准确率<sup>[18]</sup>。表 2 为探测物芘和菲对应的归一化输入特征参量,其中  $I$  代表峰值强度, $N$  代表归一化后的相对峰强,其下标代表芘、菲不同的特征峰(数字代表不同特征峰标记)与内标参比峰。

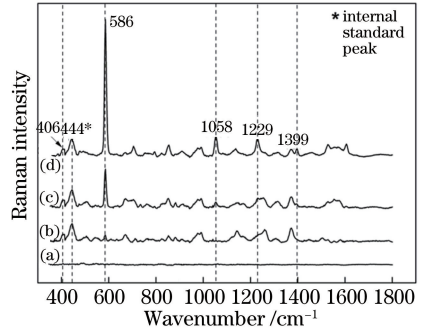


图 3 加入内标物后不同浓度芘的 SERS 光谱图。(a)空白基底;(b)  $1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (c)  $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (d)  $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 3 SERS spectra of different concentrations of pyrene after addition of internal standard. (a) Blank substrate; (b)  $1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (c)  $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (d)  $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

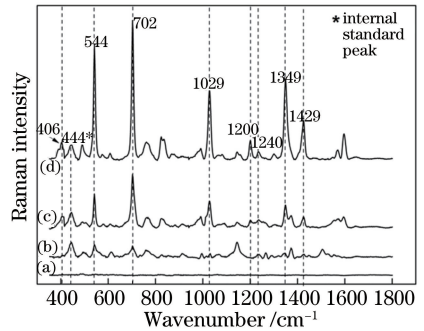


图 4 加入内标物后不同浓度菲的 SERS 光谱图。(a)空白基底;(b)  $1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (c)  $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (d)  $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

Fig. 4 SERS spectra of different concentrations of phenanthrene after addition of internal standard. (a) Blank substrate; (b)  $1 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (c)  $1 \times 10^{-8} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ; (d)  $1 \times 10^{-7} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$

表 2 探测样品的归一化输入变量

Table 2 Normalized input variables of measured samples

PAH	Normalized input variable
Pyr	$N_1 = I_{Pyr1}/I_{KSCN}, N_2 = I_{Pyr2}/I_{KSCN}, N_3 = I_{Pyr3}/I_{KSCN}, N_4 = I_{Pyr4}/I_{KSCN}, N_5 = I_{Pyr5}/I_{KSCN}$
Phe	$N_1 = I_{Phe1}/I_{KSCN}, N_2 = I_{Phe2}/I_{KSCN}, N_3 = I_{Phe3}/I_{KSCN}, N_4 = I_{Phe4}/I_{KSCN}, N_5 = I_{Phe5}/I_{KSCN},$ $N_6 = I_{Phe6}/I_{KSCN}, N_7 = I_{Phe7}/I_{KSCN}, N_8 = I_{Phe8}/I_{KSCN}$

### 3.3 PCA-SVM 对菲、芘的定量分析

实验时,分别采集浓度为  $1 \times 10^{-9} \sim 100 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  且加入内标物的单一样品芘、菲溶液的 SERS 光谱进行定量分析,共 39 组光谱数据,选取其中的 26 组数据作为训练集,剩下的 13 组数据作为测试集。

#### 1) PAHs 单一样品的定量分析

为提高数据的收敛速度,获得更好的定量分析效果,本课题组采用 PCA 处理特征参量。实验发现:当主成分百分比为 80%~96%时,各特征参量

的维数均降至 2;当主成分百分比上升到 97%时,特征参量的维数降至 3。可见,主成分百分比越高,得到的数据包含原有指标中的信息就越丰富,但对噪声的消除能力也会相应减弱,因此,一般选择主成分的百分比为 80%~95%。在建模时发现,当选用主成分百分比为 85%时,建模速度最快,因此,本课题组选用主成分百分比为 85%的 PCA 降维。然后将降维后的参量作为 SVM 模型的输入,采用 GS、GA 和 PSO 三种参数优化方法对多环芳烃芘和菲进行预测,预测结果如表 3 所示。

表 3 三种参数优化方法下由 SVR 得到的芘和菲的预测结果

Table 3 Predicted results of pyrene and phenanthrene obtained by SVR with three parameter optimization methods

PAH	Method	Best C	Best g	RMSE / ( $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$R^2$	ARE / %
Pyr	GS-SVR	181.0193	0.0110	0.1365	0.99611	7.54
	GA-SVR	99.9605	0.0925	0.1181	0.99416	7.21
	PSO-SVR	100	0.0174	0.0941	0.99500	7.15
Phe	GS-SVR	238.8564	0.0156	0.3261	0.99560	10.93
	GA-SVR	99.8262	0.7225	0.3437	0.99508	11.12
	PSO-SVR	100	0.7761	0.3714	0.99513	11.29

从表 3 中可以看出:对于多环芳烃芘,三种参数优化方法预测结果的方均根误差(RMSE)分别为  $0.1365 \times 10^{-9}$ ,  $0.1181 \times 10^{-9}$  和  $0.0941 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ;测试集浓度与光谱信息的拟合相关性( $R^2$ )分别为 0.99611、0.99416 和 0.99500;平均相

对误差(ARE)分别为 7.54%、7.21%和 7.15%。三种优化方法对芘的真值和预测值拟合结果如图 5 所示,可以看出:模型在不同浓度下的预测值既没有交叉,也没有重叠,且预测值与真值的误差均保持在 7.6%以内,表明模型具有极高的准确率。

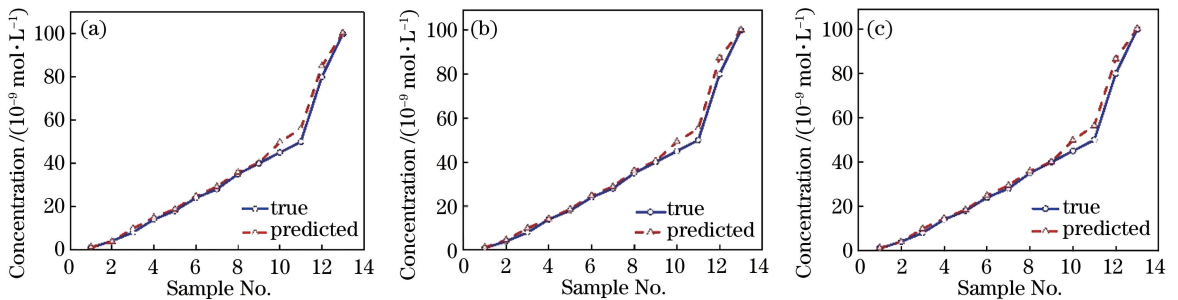


图 5 基于三种方法的芘预测值与真实值的对比。(a) GS-SVR; (b) GA-SVR; (c) PSO-SVR

Fig. 5 Comparison between predicted and true values of pyrene based on three methods.

(a) GS-SVR; (b) GA-SVR; (c) PSO-SVR

对于多环芳烃菲,采用三种参数优化方法的预测结果表明, RMSE 均在  $0.4 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$  以内,  $R^2$  均高于 0.99500, ARE 均低于 11.3%, 表明三种参数优化方法得到的预测结果都具有很高的分析精度。

但由于 GA 和 PSO 两种参数优化方法属于“启发式优化算法”,在实际运行过程中,容易陷入局部最优解,需要运行 3 次以上才能获得最优结果,而 GS 仅需运行 1~2 次便可得到最优解,求解速度最快。因

此,综合考虑误差和分析速度,采用 GS-SVR 模型建立多环芳烃的定量分析模型。

2) PAHs 混合样品的定量分析

芘、菲混合溶液的 SERS 光谱采集过程与单一样品采集过程类似,分别采集浓度为  $1 \times 10^{-9} \sim 100 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  的加标芘、菲混合溶液的 SERS 光谱,共 39 组数据,训练集包含 26 组数据,测试集包含 13 组数据。

从原始光谱可以看出:与单一样品相比,在混合溶液中,随着浓度增加,芘的特征峰强度除 Pyr2 呈

平滑增长外,其余特征峰(Pyr3~Pyr5)峰强呈现波动式上升;菲也存在类似的现象,除 Phe2、Phe3 呈平滑增长外,其余特征峰(Phe4、Phe5、Phe7、Phe8)峰强呈波动式上升,这种扰动会造成混合溶液预测结果误差的增大。由表 4 可知,采用 GS-SVR 模型对芘和菲混合溶液预测的 RMSE 分别为  $1.023 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  和  $1.0984 \times 10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ ,ARE 分别为 14.97% 和 16.69%。混合溶液的 ARE 是单一样品的 1.5~2.0 倍,其真值与预测值的拟合结果如图 6 所示。

表 4 基于 GS-SVR 的芘和菲混合溶液的预测结果

Table 4 Prediction results of pyrene and phenanthrene mixed solution obtained based on GS-SVR

PAHs	Best C	Best g	RMSE / ( $10^{-9} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ )	$R^2$	ARE / %
Pyr	256	0.0473	1.023	0.98614	14.97
Phe	181.019	0.25	1.0984	0.94674	16.69

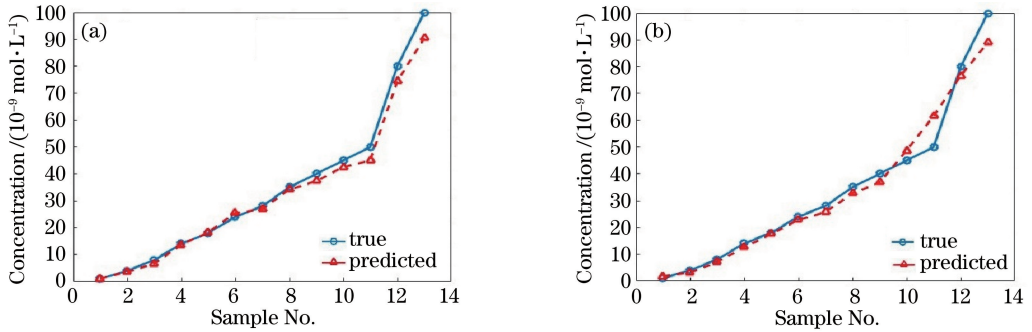


图 6 基于 GS-SVR 模型的芘、菲混合溶液的预测值与真实值。(a)芘;(b)菲

Fig. 6 Predicted and true values of mixed solution of pyrene and phenanthrene based on GS-SVR.

(a) Pyrene; (b) phenanthrene

混合溶液中芘的 ARE 比菲的小,这是由于芘、菲间存在竞争吸附和共吸附<sup>[19]</sup>,且由于这两种物质的体系能量不同,对 SERS 增强基底的吸附特性不同。芘的体系能量高,容易被吸附<sup>[20]</sup>,在吸附过程中受到的影响相对较小,混合溶液中芘、菲的特征峰平均强度相对于各自单一样品分别降低了 25%、34%。

4 结 论

利用 SERS 技术结合 SVM 回归模型和三种参数优化算法,实现了多环芳烃的定量检测。首先,以 KSCN 为内标物,以 KSCN 在  $444 \text{ cm}^{-1}$  的峰为内标峰,对探测物的各特征峰进行峰值强度归一化,然后将其作为 SVM 模型输入的特征参量,以降低由实验条件和基体效应引起的扰动,提高定量分析结果的准确性和稳定性。通过 85% 的 PCA 对输入数据进行降维,保留光谱数据的主要信息并消除噪声,提高了建模速度。然后,采用三种参数优化算法对芘

和菲单一样品进行定量分析,对同一探测物的预测结果相近,但是操作过程中发现,GA 和 PSO 两种方法容易陷入局部最优解,需要运行 3 次以上才能获得最优结果,而 GS 仅需要运行 1~2 次便可得到最优解,求解速度最快。因此,选用 GS-SVR 建立定量分析模型。通过 GS-SVR 获得了菲、芘混合溶液的最佳结果(芘的 RMSE 为  $1.023 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ , ARE 为 14.97%; 菲的 RMSE 为  $1.0984 \times 10^{-9} \text{ mol/L}$ , ARE 为 16.69%)。最后,希望能将本课题组的研究应用到 SERS 在海洋污染物定量分析领域。

参 考 文 献

[1] Pfannkuche J, Lubecki L, Schmidt H, *et al.* The use of surface-enhanced Raman scattering (SERS) for detection of PAHs in the Gulf of Gdańsk (Baltic Sea) [J]. Marine Pollution Bulletin, 2012, 64(3): 614-626.

- [2] Wang X G. Analysis of PAHs sources of Hun River in Fushun City based on principal component analysis [J]. *Technical Supervision in Water Resources*, 2018, 26(3): 24-27.  
王绪刚. 基于主成分分析法的浑河抚顺段多环芳烃来源分析[J]. *水利技术监督*, 2018, 26(3): 24-27.
- [3] Guo X D. Research on fiber biochemical sensing technology based on surface Raman spectroscopy[D]. Taiyuan: North University of China, 2017: 11.  
郭旭东. 基于表面拉曼光谱的光纤生化传感技术研究[D]. 太原: 中北大学, 2017: 11.
- [4] Ma J, Liu S, Shi X F, *et al.* Detection and analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons using surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2012, 32(9): 2452-2457.  
马君, 刘澍, 史晓凤, 等. 多环芳烃的表面增强拉曼光谱探测与分析[J]. *光谱学与光谱分析*, 2012, 32(9): 2452-2457.
- [5] Ma H K, Zhang X, Zhong S L, *et al.* Detection of antibiotics based on hyphenated technique of electrostatic-preconcentration and surface-enhanced-Raman-spectroscopy[J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(2): 0207028.  
马海宽, 张旭, 钟石磊, 等. 基于静电富集-表面增强拉曼光谱联用技术的抗生素检测[J]. *中国激光*, 2018, 45(2): 0207028.
- [6] Liu J M, Yan L P, Liu W H, *et al.* Quantitative determination of phosmet pesticide residue by surface-enhanced Raman scattering with internal standard method [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(5): 605-608.  
刘江美, 严丽萍, 刘文涵, 等. 表面增强拉曼光谱内标法测定亚胺硫磷农残含量[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(5): 605-608.
- [7] Liang Q Y, Yang X F, Song G S. Determination of graphite in water-borne organic paint employing SERS with internal standard[J]. *Chinese Journal of Light Scattering*, 2018, 30(1): 10-16.  
梁庆优, 杨贤锋, 宋国胜. 内标表面增强拉曼光谱法测定水性有机涂料中石墨的含量[J]. *光散射学报*, 2018, 30(1): 10-16.
- [8] Cortes C, Vapnik V. Support-vector networks [J]. *Machine Learning*, 1995, 20(3): 273-297.
- [9] Weng S Z. Research on rapid analysis and detection of organophosphorus pesticide residues based on spectral absorption/ surface-enhanced Raman spectroscopy[D]. Hefei: University of Science and Technology of China, 2015: 73-83.  
翁士状. 基于光谱吸收/表面增强拉曼光谱的有机磷农药残留快速分析检测研究[D]. 合肥: 中国科学技术大学, 2015: 73-83.
- [10] Fang X Q, Peng Y K, Li Y Y, *et al.* Rapid and quantitative detection method of sodium benzoate in carbonated beverage based on surface-enhanced Raman spectroscopy[J]. *Acta Optica Sinica*, 2017, 37(9): 0930001.  
房晓倩, 彭彦昆, 李永玉, 等. 基于表面增强拉曼光谱快速定量检测碳酸饮料中苯甲酸钠的方法[J]. *光学学报*, 2017, 37(9): 0930001.
- [11] Dong T, Xiao S P, He Y, *et al.* Rapid and quantitative determination of soil water-soluble nitrogen based on surface-enhanced Raman spectroscopy analysis[J]. *Applied Sciences*, 2018, 8(5): 701.
- [12] Frens G. Controlled nucleation for the regulation of the particle size in monodisperse gold suspensions [J]. *Nature Physical Science*, 1973, 241(105): 20-22.
- [13] Shinohara H, Yamakita Y, Ohno K. Raman spectra of polycyclic aromatic hydrocarbons. Comparison of calculated Raman intensity distributions with observed spectra for naphthalene, anthracene, pyrene, and perylene [J]. *Journal of Molecular Structure*, 1998, 442(1/2/3): 221-234.
- [14] Martin J M L, El-Yazal J, François J P. Structure and vibrational spectrum of some polycyclic aromatic compounds studied by density functional theory. 1. Naphthalene, azulene, phenanthrene, and anthracene [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1996, 100(38): 15358-15367.
- [15] Costa J C S, Sant'ana A C, Corio P, *et al.* Chemical analysis of polycyclic aromatic hydrocarbons by surface-enhanced Raman spectroscopy [J]. *Talanta*, 2006, 70(5): 1011-1016.
- [16] Peksa V, Jahn M, Štolcová L, *et al.* Quantitative SERS analysis of azorubine (E 122) in sweet drinks [J]. *Analytical Chemistry*, 2015, 87(5): 2840-2844.
- [17] Gao J M, Zhang Z M, Li G K. Research progress of quantitative analysis techniques for surface enhanced Raman spectroscopy [J]. *Journal of Instrumental Analysis*, 2016, 35(12): 1647-1653.  
高嘉敏, 张卓旻, 李攻科. 表面增强拉曼光谱定量分析技术研究进展[J]. *分析测试学报*, 2016, 35(12): 1647-1653.
- [18] Zhang Y, Li Y, Gu Y H, *et al.* LIBS quantitative analysis of Cr and Ni in iron alloys with support vector machine (SVM) [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(7): 2244-2248.  
张莹, 李颖, 谷艳红, 等. 基于 LIBS 技术的钢铁合金中 Cr 和 Ni 元素 SVM 定量分析方法研究[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(7): 2244-2248.
- [19] Tan Z M, Yin L H, Zhang Y. Study on Co

absorption of rosiglitazone maleate and phenethyl biguanide on the surface of nano silver surface by enhanced Raman spectroscopy[J]. China Pharmacist, 2013, 16(6): 817-820.

谭忠谋, 尹利辉, 张雁. 马来酸罗格列酮与盐酸苯乙双胍纳米银表面共吸附的表面增强拉曼光谱研究[J]. 中国药师, 2013, 16(6): 817-820.

[20] Zhao B Z, Han T X, Hao X R, *et al.* Theoretical calculation of the solubility for polycyclic aromatic hydrocarbons [J]. Journal of Molecular Science, 2004, 20(2): 1-4.

赵宝中, 韩天熙, 郝向荣, 等. 多环芳烃水中溶解度的理论计算[J]. 分子科学学报, 2004, 20(2): 1-4.