大豆油中铬元素含量的激光诱导击穿光谱检测

吴宜青1 孙 通1* 刘秀红2 莫欣欣1 刘木华1

¹江西农业大学生物光电技术及应用重点实验室,江西南昌 330045 ²江西出入境检验检疫局综合技术中心,江西南昌 330038

摘要 采用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术对大豆油中的铬(Cr)含量进行检测研究。以一系列Cr含量不同的大豆油 为样本,采用AvaSpec双通道高精度光谱仪在206.28~481.77 nm 波段范围内采集LIBS光谱。根据样本的LIBS谱线 图,确定Cr元素的主要特征谱线,并对Cr元素主要特征谱线应用线性回归或最小二乘支持向量机(LS-SVM)方法建 立其单变量、二变量及多变量校正模型。利用建立的校正模型对样本Cr含量进行预测。研究结果表明,二变量及多 变量校正模型的性能优于单变量校正模型,LS-SVM建立的多变量校正模型性能最优。对于单变量及二变量校正模 型,预测样本的平均相对误差(RE)分别为14.16%和11.58%;而对于线性回归及LS-SVM建立的多变量校正模型,预 测样本的平均 RE 分别为10.95%和4.97%。由此可见,LIBS技术检测大豆油中的重金属Cr含量具有一定的可行性, LS-SVM方法可以有效提高校正模型的预测精度。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;大豆油;铬含量;最小二乘支持向量机
中图分类号 TN24
文献标识码 A
doi: 10.3788/LOP53.043001

Detection of Chromium Content in Soybean Oil by Laser-Induced Breakdown Spectroscopy

Wu Yiqing¹ Sun Tong¹ Liu Xiuhong² Mo Xinxin¹ Liu Muhua¹

¹Key Laboratory of Biological Optical–Electric Technique and Application, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045, China

²Technical Center of Inspection and Quarantine, Jiangxi Entry–Exit Inspection and Quarantine Bureau, Nanchang, Jiangxi 330038, China

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) is used to detect chromium content in soybean oil. A series of soybean oil samples with different chromium concentrations are used, and an AvaSpec two-channel spectrometer is used to acquire spectra of samples in the wavelength range of 206.28~481.77 nm. According to the LIBS spectra, several primary characteristic spectral lines of the Cr element are confirmed, then linear regression or least squares support vector machine (LS-SVM) method is used to develop univariate, bivariate and multivariate calibration models. Cr content of the samples is predicted by these calibration models. The results indicate that the performance of bivariate and multivariate calibration model developed by LS-SVM is the best. The average relative error (RE) of sample prediction results in univariate and bivariate calibration models is 14.16% and 11.58%, respectively. The average RE of sample prediction in multivariate calibration models developed by linear regression and LS-SVM is 10.95% and 4.97%, respectively. According to these results, the LIBS technique has some feasibility to detect Cr content in soybean oil, and the LS-SVM method can improve the prediction accuracy of calibration models effectively.

Key words spectroscopy; laser-induced breakdown spectroscopy; soybean oil; chromium content; least squares support vector machine

OCIS codes 300.6365; 230.2090; 120.4640; 020.7010

收稿日期: 2015-09-05; 收到修改稿日期: 2015-11-04; 网络出版日期: 2016-01-13

基金项目:国家自然科学基金青年基金(31401278)、江西省自然科学基金(20132BAB214010)

作者简介:吴宜青(1990—),男,硕士研究生,主要从事农产品无损检测方面的研究。E-mail: 1510372840@qq.com 导师简介:刘木华(1969—),男,教授,主要从事农产品、食品质量光学无损检测方面的研究。

E-mail: suikelmh@sina.com

^{*}通信联系人。E-mail: suntong980@163.com

1 引 言

近年来,食品安全越来越受到人们的关注,常用的食用植物油也经常被报道含有对人体有害的物质,如 重金属^[1-2]。食用植物油的原料(大豆、油菜、花生等)在生长期间会吸收农田土壤和灌溉水中的重金属,包括 铬(Cr)、铅(Pb)、镉(Cd)等。此外,食用植物油在加工、贮存及运输过程中也会受到重金属污染。微量重金属 Cr与人体的代谢密切相关^[3],其在人体内的含量一般约为20 µg/L,一旦人体内的Cr含量超标,会对肝、肾、 肺等器官带来损害。食用植物油为生活必需品,消耗量巨大。为保护人类身体健康,有必要对食用植物油 中的Cr含量进行监测。

激光诱导击穿光谱(LIBS)技术是一种基于原子发射光谱学的物质组分分析技术。该技术的基本原理是将 高强度的激光脉冲与样品表面作用,样品表面因吸收光子的能量而被加热,样品会聚点温度瞬间升高,物质瞬 间发生融化,产生大量的高温等离子体。随后,等离子体温度开始逐渐降低,等离子体中处于激发态的原子、 离子以及自由电子在向下跃迁时产生弛豫现象,部分能量以光的形式辐射出来,这种辐射带有明显的元素特 征。LIBS技术具有检测速度快、破坏性小、无需样品制备或只需对样品进行简单制备等优点。目前,LIBS技 术已被广泛应用于环境检测^[4]、水体污染^[5-6]、生物医药^[7]、冶金^[8]、文物鉴定^[9]、核材料检测^[10]等诸多领域。

对于 Cr元素的 LIBS 检测,国内外都有相关报道。Nunes 等^[11]用 LIBS 检测得到磷肥中 Cr元素的检测限 为2 mg/kg。Senesi 等^[12]检测到土壤中多种金属元素,如 Al、Ca、Cr、Cu、Fe等。林永增等^[13]对土壤中的 Cu、 Cr进行了检测,得到其相对标准偏差(RSD)均在 10%左右。Huang 等^[14]采用不同的单变量校正模型检测了 水体中的 Cr元素,王寅等^[15]利用石墨富集法检测了水中的 Cr元素。孟德硕等^[16]以 Cr 425.435 nm 为特征谱 线,联合标准加入法定量检测了土壤中的 Cr元素。刘莉^[17]对谱线内标的方法原理进行了理论分析和计算, 并采用标样谱线 Co I 350.23 nm 和 Cr I 427.48 nm 进行了实验验证。吴鼎等^[18]用 LIBS 技术对地沟油的鉴定 进行了初步探究,而基于 LIBS 技术检测食用植物油中重金属的报道相对较少。

大豆油是最为常见的食用植物油之一,因此实验选取三种不同品牌的大豆油作为研究对象。利用LIBS 技术检测大豆油中的重金属 Cr,采用圆柱桐木对重金属 Cr进行富集,并应用线性回归或最小二乘支持向量 机(LS-SVM)方法对 Cr元素的主要特征谱线建立单变量、二变量及多变量校正模型,分析不同校正模型测定 Cr元素含量效果的优劣。

2 材料与方法

2.1 样品制备

实验所用的三种大豆油样本购买于南昌沃尔玛超市,品牌为金龙鱼(JLY)、五湖(WH)和道道全(DDQ), 产地分别为广东省深圳市、江西省九江市和湖南省岳阳市,生产工艺皆为浸出;乙酰丙酮铬购买于国药集团 化学试剂有限公司,纯度为98%;甲苯(分析纯)由江苏强盛化工有限公司制造。

将乙酰丙酮铬溶于甲苯,再加入大豆油中获得不同 Cr质量比的大豆油样本,实验配制的三种大豆油样 本中 Cr的质量比如表1所示。为了克服 LIBS 技术直接分析液体样品时灵敏度低及稳定性差等问题,实验 采用直径为2 cm,厚度为4 mm 的圆柱桐木木材作为吸附基底,浸泡后同时取出,再放入50 ℃烘箱内烘干。

Table 1 Mass ratio of Cr element in three kinds of soybean off						
No.	Mass ratio of Cr /(µg/g)					
	JLY	WH	DDQ			
1	52.82	52.89	50.94			
2	114.72	101.74	102.66			
3	207.92	207.59	201.47			
4	409.60	407.94	400.07			
5	605.22	600.00	602.54			
6	823.80	799.50	798.23			

表1 三种大豆油中Cr元素的质量比

2.2 实验装置

实验所用LIBS实验装置如图1所示。调Q纳秒级Nd:YAG激光器(Nimma-200,镭宝光电技术有限公

司,中国)波长为1064 nm,脉冲宽度为8 ns,重复频率为2 Hz,最高激光能量为200 mJ。光谱仪为AvaSpec 双通道高精度光谱仪(Avantes,荷兰),其一通道、二通道波段范围分别为206.28~331.41 nm及321.46~481.77 nm,每通道各2048个数据点。



图 1 LIBS 实验装置图 Fig.1 Experimental setup of LIBS

2.3 光谱采集

LIBS系统工作过程如下:待测样本放置在旋转载物台上,1064 nm激光光束经过角度为45°的反射镜反射,然后穿过直径为6 mm的穿孔反射镜,再垂直穿过焦距为100 mm的水平透镜,最后入射到富集铬的桐木表面,激光与桐木表面作用后形成局部高温,产生等离子体。发射的等离子体光谱信号经水平透镜会聚,然后由穿孔反射镜反射,再经垂直透镜会聚到光纤探头并进入二通道高精度光谱仪,最终在计算机上输出显示。LIBS系统工作的实验条件如下:激光能量值为120 mJ,延时时间为1.28 µs,积分时间为2 ms,平均次数为5次,累积次数为10次,激光频率为1 Hz。LIBS光谱采集时,每个质量比的样本重复测量3次,取3次结果的平均光谱用于后续的分析,即每一幅光谱图是激光作用在150个不同点的平均结果。

2.4 数据处理分析

最小二乘支持向量机(LS-SVM)^[19-20]是一种新颖的人工智能技术,它是支持向量机(SVM)的一个变化模型,其基本思想与支持向量机一致。LS-SVM采用最小二乘线性系统作为损失函数代替传统SVM采用的二次规划方法,降低了计算的复杂性。LS-SVM比标准SVM泛化能力更强,计算速度更快。

该研究中,首先根据美国国家标准技术研究所(NIST)原子光谱数据库确定 Cr元素的主要特征谱线。然 后采用线性回归方法对 Cr元素的每个主要特征谱线分别建立 Cr元素的单变量校正模型;再对 Cr元素的主 要特征谱线两两组合,利用线性回归方法建立 Cr元素的二变量校正模型;最后,应用线性回归及 LS-SVM 方 法对 Cr元素的所有主要特征谱线建立 Cr元素的多元校正模型。对于配制的 18个不同 Cr质量比的样本,选 取 JLY 大豆油中 Cr质量比为 52.82 μg/g,409.60 μg/g、WH 大豆油中 Cr质量比为 101.74 μg/g,600.00 μg/g和 DDQ 大豆油中 Cr质量比为 201.47 μg/g,789.23 μg/g的 6个样本作为预测样本,用于验证校正模型的性能, 其余的 12个样本用于建立校正模型。

3 结果与分析

3.1 Cr元素特征谱线

图 2 为 605.22 μg/g Cr 质量比样本在 355~365 nm 及 420~430 nm 的 LIBS 光谱图。根据 NIST 原子光谱 数据库,可知 357.87、359.35、360.53、425.435、427.48、428.972 nm 波长均为 Cr 元素的特征谱线。

3.2 单变量校正模型

采用线性回归方法将样本的上述6个Cr元素特征谱线的强度分别与其质量比进行拟合,建立6个Cr元素的单变量校正模型,并应用校正模型对建模样本及预测样本进行预测。表2为Cr元素单变量校正模型的预测结果。由表2可以看出,6个Cr元素特征谱线的强度与其质量比的线性关系均较好,决定系数*R*²在0.98

以上,建模样本平均相对误差(RE)为17.83%,预测样本平均RE为14.16%,建模样本的最小平均RE为 12.69%, 预测样本的最小平均 RE 为 12.29%, 两者都有些偏大, 可见单变量校正模型并不理想。图 3 为 Cr I 360.53 nm 单变量校正模型的预测结果。





Table 2 Prediction results of univariate calibration models of Cr element



图 3 Cr I 360.53 nm 单变量校正模型的预测结果

3.3 二变量校正模型

将357.87、359.35、360.53、425.435、427.48、428.972 nm 6个 Cr 元素特征谱线两两组合,共获取15种组 合。采用线性回归方法分别对上述15种组合建立15个Cr元素的二变量校正模型。表3为Cr元素二变量校 正模型的预测结果。由表3可以看出,15个二变量校正模型的决定系数R²均在0.98以上,建模样本的最大 和最小平均RE分别为13.80%和8.20%,预测样本的最大和最小RE分别为14.03%和7.42%,建模样本平均RE 为11.11%,预测样本平均RE为11.58%。对于上述15个二变量校正模型,359.35+428.972组合所建立的二变 量校正模型拟合的决定系数为0.997,预测样本及建模样本的预测结果RE分别为10.50%和8.20%,两者较小 并且接近,造成这种结果的原因可能是Cr元素在359.35 nm和428.972 nm处受到其他元素干扰小;谱线强 度值较小时,稳定性更高。359.35+360.53组合虽然预测样本平均RE(7.42%)较小,但其建模样本平均RE (13.52%)较大,而其他组合同359.35+360.53组合结果类似,不是建模样本RE偏大,就是预测样本RE偏大。

Fig.3 Prediction results of the Cr I 360.53 nm univariate calibration model

激光与光电子学进展

53, 043001(2016)

综合考虑,认为359.35+428.972组合的二变量校正模型的性能最优,图4为该二变量校正模型的预测结果。 此外,将表3与表2的结果比较发现,二变量校正模型的建模样本RE均好于单变量校正模型,并且大部分预 测样本RE较单变量校正模型更好,因此认为,大部分二变量校正模型的性能优于单变量校正模型。

Table 3 Prediction results of bivariate calibration models of Cr elemen	nt
---	----

Wavelength /nm	Determination coefficient R^2	Average RE of calibration	Average RE of prediction
		samples /%	samples /%
357.87+359.35	0.991	11.82	12.06
357.87 + 360.53	0.995	10.35	9.19
357.87 + 425.435	0.992	11.47	12.74
357.87 + 427.480	0.990	11.93	12.15
357.87 + 428.972	0.994	13.80	11.93
359.35 + 360.53	0.992	13.52	7.42
359.35 + 425.435	0.989	10.94	11.70
359.35 + 427.480	0.986	11.55	10.56
359.35 + 428.972	0.997	8.20	10.50
360.53 + 425.435	0.992	8.50	12.59
360.53 + 427.480	0.992	10.77	12.09
360.53 + 428.972	0.994	12.35	10.26
425.435+427.480	0.988	10.02	13.16
425.435 + 428.972	0.993	11.22	13.27
427.480+428.972	0.993	10.24	14.03





3.4 多变量校正模型

应用线性回归及LS-SVM方法对6个Cr元素特征谱线建立Cr元素的多变量校正模型,表4为Cr元素多 变量校正模型的预测结果。由表4可知,两个校正模型决定系数*R*°皆为0.997,建模样本RE分别为7.67%和 6.42%,预测样本RE分别为10.95%和4.97%,两者相比较可知,LS-SVM模型性能更优。与单变量和二变量 校正模型相比较而言,LS-SVM具有更高的决定系数*R*°及较小的RE值,从决定系数*R*°、建模样本RE和预测 样本RE来看,LS-SVM对Cr元素的预测更加精确,综合考虑可得LS-SVM模型性能更优。图5为LS-SVM 校正模型的预测结果。

Method	Determination coefficient R^2	Average RE of calibration	Average RE of prediction
		samples /%	samples /%
Linear regression	0.997	7.67	10.95
LS-SVM	0.997	6.42	4.97

	表4 Cr元素多变量校正模型的预测结果	
Table 4 Predictio	n results of multivariate calibration models of Cr elemer	١t



Fig.5 Prediction results of the LS-SVM correction model

4 结 论

利用 LIBS 技术对大豆油中的 Cr 含量进行检测研究,以桐木为基底对重金属 Cr 进行富集,并应用线性 回归或 LS-SVM 方法建立 Cr 元素的单变量、二变量及多变量校正模型。得到单变量和二变量校正模型预测 样本的平均 RE 分别为 14.16%和 11.58%;线性回归和 LS-SVM 所建立的多变量校正模型预测样本的 RE 分别 为 10.95%和 4.97%。研究结果表明,二变量及多变量校正模型的性能优于单变量校正模型,LS-SVM 所建立 的多变量校正模型性能最优。LIBS 技术检测大豆油中的重金属 Cr 含量具有一定的可行性,LS-SVM 方法可 以有效提高校正模型的预测精度。在此研究基础上,今后本课题组将会采用双脉冲、微波加热及更好的富 集基底等方法来检测大豆油中的 Cr 元素含量,力争达到国家规定的最低检测限。

参考文献

1 Gong Chunbo, Wang Zhaoxia, Dong Fengguang, *et al.*. Contamination degree and health risk assessment of polycyclic aromatic hydrocarbons in edible vegetable oil[J]. China Oils and Fats, 2013, 38(5): 75–79.

宫春波,王朝霞,董峰光,等.食用植物油中多环芳烃的污染情况及健康风险评价[J].中国油脂,2013,38(5):75-79.

2 Tian Shumei, Cao Wanxin, Fang Xiaopu, *et al.*. Analysis on heavy metal pollution during the processing of edible vegetable oil[J]. Cereal and Food Industry, 2015, 22(3): 25–26.

田淑梅,曹万新,方晓璞,等.食用植物油脂加工过程中重金属污染浅析[J].粮食与食品工业,2015,22(3):25-26.

3 杨朝菊, 董春霞, 王树松. 微量元素铬与代谢综合征相关疾病的研究进展[J]. 疑难病杂志, 2015, 14(1): 93-96.

4 Xu Zhao, Wang Qi, Wu Jinhua, *et al.*. Investigation nuclide Cs of environment based on collinear double pulses laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(8): 083001.

徐 照, 王 琦, 吴瑾华, 等. 基于共线 DP-LIBS 检测环境中核素铯的研究[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(8): 083001.

5 Wang Li, Xu Li, Zhou Yu, *et al.*. Dual-pulse laser-induced breakdown spectroscopy of Al element in AlCl₃ aqueous and mixed compound solutions[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(4): 0415003.

王 莉,徐 丽,周 彧,等. AlCl。水溶液和混合溶液中Al元素的双脉冲激光诱导击穿光谱[J]. 中国激光, 2014, 41(4): 0415003.

- 6 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):
- 工作龙, 州连西, 赵雨东, 寻· 丞 1 义诗问重忧西归的水评重金商做儿奶守山牙几佰疋重刀竹切几[3]. 九子子派, 2013, 35(3). 0330002.
- 7 Liu Xiaona, Shi Xinyuan, Jia Shuaiyun, *et al*.. Rapid multi–elemental analysis on four precious tibetan medicines based on LIBS technique[J]. China Journal of Chinese Materia Medica, 2015, 40(11): 2239–2243.

刘晓娜, 史新元, 贾帅芸, 等. 基于 LIBS 技术对 4 种珍宝藏药快速多元素分析 [J]. 中国中药杂志, 2015, 40(11): 2239-2243.

8 Yang Youliang, Wang Peng, Ma Cuihong. Quantitative analysis of Mn element in liquid steel by LIBS based on particle swarm optimized support vector machine[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(7): 073004.

杨友良,王 鹏,马翠红.基于粒子群优化支持向量机的LIBS 钢液 Mn 元素定量分析[J]. 激光与光电子学进展, 2015, 52(7): 073004. 9 Kaszewska E A, Sylwestrzak M, Marczak J, *et al.*. Depth-resolved multilayer pigment identification in paintings combined

use of laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) and optical coherence tomography (OCT)[J]. Applied Spectroscopy, 2013, 67(8): 960–972.

10 Xu Qinying, Zhang Yongbin, Wang Huaisheng, *et al.*. Detection of trace impurities in uranium using laser induced breakdown spectroscopy[J]. Chinese J Lasers, 2015, 42(3): 0315002.

徐钦英,张永彬,王怀胜,等.激光诱导击穿光谱技术检测铀材料中微量杂质元素[J].中国激光,2015,42(3):0315002.

- 11 Nunesa L C, de Carvalhoa G G A, Júniorb D S, *et al.*. Determination of Cd, Cr and Pb in phosphate fertilizers by laser–induced breakdown spectroscopy[J]. Atomic Spectroscopy, 2014, 97: 42–48.
- 12 Senesi G S, Dell' Aglio M, Gaudiuso R, *et al.*. Heavy metal concentrations in soils as determined by laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) with special emphasis on chromium[J]. Environmental Research, 2009, 109(4): 413–420.
- 13 Lin Yongzeng, Yao Mingyin, Chen Tianbing, *et al.*. Detection of Cu and Cr in the soil of navel orange plantation in Gannan by LIBS[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2013, 50(5): 053002.

林永增,姚明印,陈添兵,等.激光诱导击穿光谱检测赣南脐橙种植土壤的Cu和Cr[J].激光与光电子学进展,2013,50(5):053002.

- 14 Huang L, Yao M Y, Xu Y, *et al.*. Determination of Cr in water solution by laser-induced breakdown spectroscopy with different univariate calibration models[J]. Applied Physics B, 2013, 111(1): 45–51.
- 15 Wang Yin, Zhao Nanjing, Ma Mingjun, *et al.*. Chromium detection in water enriched with graphite based on laser-induced breakdown spectroscopy[J]. Laser Technology, 2013, 37(6): 808–811.

王 寅,赵南京,马明俊,等.石墨富集方式下水中Cr元素的LIBS检测[J].激光技术,2013,37(6):808-811.

- 16 Meng Deshuo, Zhao Nanjing, Liu Wenqing, *et al.*. Quantitative measurement of Cr in soil using laser induced breakdown spectroscopy combined with standard addition method[J]. Chinese J Lasers, 2014, 41(7): 0715002.
- 孟德硕,赵南京,刘文清,等.激光诱导击穿光谱结合标准加入法定量检测土壤中Cr[J].中国激光,2014,41(7):0715002.
- 17 Liu Li. Precision improvement of laser-induced breakdown spectroscopy using relevant lines as internal standard[J]. Laser & Optoelectronics Progress, 2015, 52(7): 073006.

刘 莉.相关谱线内标改善激光诱导击穿光谱精密度[J].激光与光电子学进展, 2015, 52(7): 073006.

18 Wu Ding, Hai Ran, Liu Ping, et al.. Preliminary study of identifying trench oil based on laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese Science Bulletin, 2014, 59(21): 2071–2076.

吴 鼎,海 然,刘 平,等.基于激光诱导击穿光谱地沟油鉴别的初步探究[J].科学通报,2014,59(21):2071-2076.

19 Gu Yanping, Zhao Wenjie, Wu Zhansong. Least squares support vector machine algorithm[J]. Journal of Tsinghua University (Science & Technology), 2010, 50(7): 1063–1066.

顾燕萍, 赵文杰, 吴占松. 最小二乘支持向量机的算法研究[J]. 清华大学学报(自然科学版), 2010, 50(7): 1063-1066.

20 Chen Shuai, Zhu Jianning, Pan Jun, *et al.*. Parameters optimization of LS-SVM and its application[J]. Journal of East China University of Science and Technology (Natural Science Edition), 2008, 34(2): 278–282.

陈 帅,朱建宁,潘 俊,等.最小二乘支持向量机的参数优化及其应用[J].华东理工大学学报(自然科学版),2008,34(2):278-282.

栏目编辑: 吴秀娟