

基于 LSSVM 和 CARS 变量优选的食用植物油中铬含量 DP-LIBS 检测

吴宜青^{1,2,3}, 孙通^{1,2,3*}, 刘津^{1,2,3}, 甘兰萍^{1,2,3}, 刘木华^{1,2,3}

¹江西农业大学工学院, 江西 南昌 330045;

²江西省高校生物光电技术及应用重点实验室, 江西 南昌 330045;

³江西省果蔬采后处理关键技术及质量安全协同创新中心, 江西 南昌 330045

摘要 应用共轴双脉冲激光诱导击穿光谱(DP-LIBS)技术对食用植物油中重金属 Cr 含量进行快速定量检测。采用二通道高精度光谱仪采集样品的激光诱导击穿光谱(LIBS),根据 LIBS 在 420~430 nm 波段范围确定 Cr 元素的三条原子谱线(Cr I 425.39 nm、Cr I 427.43 nm、Cr I 428.87 nm)、CN 分子谱线(CN 421.49 nm)及 Ca 原子谱线(Ca II 422.64 nm);然后利用竞争性自适应重加权采样(CARS)方法筛选 Cr 元素的特征变量及相关影响变量,并应用最小二乘支持向量机(LSSVM)建立 Cr 含量的定标模型。结果表明:经 CARS 方法优选后,波长变量个数由 132 个减少为 10 个,变量压缩率为 92.42%;CARS-LSSVM 定标模型的相关系数、校正均方根误差及预测均方根误差分别为 0.9926、 5.287×10^{-6} 和 5.860×10^{-6} ,预测集样品的平均相对误差为 8.55%,优于单变量及五变量 LSSVM 定标模型。DP-LIBS 技术定量检测食用植物油中的 Cr 含量具有一定的可行性,CARS 方法可以有效筛选 Cr 元素的特征变量及相关影响变量,剔除冗余及噪声变量,从而有效降低了基体效应对分析元素的影响,提高了 LIBS 分析的预测精度。

关键词 光谱学;激光诱导击穿光谱;铬;竞争性自适应重加权采样;基体效应;食用植物油

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP55.013005

Detection of Chromium Content in Edible Vegetable Oil with DP-LIBS Combined with LSSVM and CARS Methods

Wu Yiqing^{1,2,3}, Sun Tong^{1,2,3}, Liu Jin^{1,2,3}, Gan Lanping^{1,2,3}, Liu Muhua^{1,2,3}

¹ School of Engineering, Jiangxi Agricultural University, Nanchang, Jiangxi 330045, China;

² Key Laboratory of Optics Electronics Technology and Application of Biomaterials of Jiangxi Province Higher Education, Nanchang, Jiangxi 330045, China;

³ Collaborative Innovation Center of Postharvest Key Technology and Quality Safety of Fruits and Vegetables in Jiangxi Province, Nanchang, Jiangxi 330045, China

Abstract Collinear double pulse laser induced breakdown spectroscopy (DP-LIBS) is applied to quickly and quantitatively detect the content of heavy metal chromium (Cr) in edible vegetable oil. LIBS spectra of samples are collected by a two-channel high precision spectrometer, and then several spectral lines such as three atomic lines of Cr (Cr I 425.39 nm, Cr I 427.43 nm, Cr I 428.87 nm), CN molecular line (CN 421.49 nm) and Ca atomic line (Ca II 422.64 nm) are determined at wavelength range of 420-430 nm. Then, competitive adaptive reweighted sampling (CARS) method is used to select characteristic and related variables of Cr, and least squares support

收稿日期: 2017-07-01; 收到修改稿日期: 2017-08-11

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(1989—),男,硕士研究生,主要从事食用植物油重金属 LIBS 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

vector machine (LSSVM) method is used to establish calibration model using selected variables. The results show that the number of variables reduces from 132 to 10 after CARS variable selection, and the variable compression rate is 92.42%. The correlation coefficient, root mean square error of calibration (RMSEC) and root mean square error of prediction (RMSEP) in CARS-LSSVM calibration model are 0.9926, 5.287×10^{-6} and 5.860×10^{-6} , respectively, and the relative error of prediction samples is 8.55%. The performance of CARS-LSSVM calibration model is superior to that of univariate calibration model and LSSVM calibration model with five variables. So it can be concluded that DP-LIBS technique is feasible to detect the content of Cr in edible vegetable oil, and CARS method can select characteristic and related variables of Cr effectively, eliminate redundant and noise variables, thus reduce the influence of matrix effect on analytical element and improve prediction accuracy of LIBS analysis.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; chromium; competitive adaptive reweighted sampling; matrix effect; edible vegetable oil

OCIS codes 300.6365; 230.2090; 120.4640; 020.7010

1 引言

食用植物油是一种由脂肪酸和甘油化合而成的高分子化合物,常见的有大豆油、玉米油、花生油和菜籽油等。食用植物油作为人们日常生活的必需品,消耗量巨大。因此,加强食用植物油中重金属的检测和监测对其品质安全有着十分重大的意义。

激光诱导击穿光谱(LIBS)是一种利用高能脉冲激光烧蚀靶材表面产生等离子体的原子发射光谱,LIBS技术可以实现在线、非接触和多元素同时检测。相较于传统的元素分析方法(如原子吸收分光光度法、电感耦合等离子体质谱法、原子荧光光谱法),LIBS技术具有样品预处理简单、检测速度快、可检测各种形态的物质等优点,已被广泛应用于土壤与水体污染检测^[1-3]、煤炭燃烧^[4]、冶金^[5-6]、食品^[7-8]和医药^[9]等领域。

在LIBS实际应用中,基体效应是影响分析精度的一个重要因素,许多学者对其进行了研究。如朱存光等^[10]利用标准铝合金样品对基体效应进行研究。结果表明,每种基体元素对分析元素都存在一个影响因数。Yao等^[11]以不同比例的KBr为黏合剂对煤粉中的C元素进行研究,结果发现,合适的黏合剂比例有利于减小LIBS定量分析中的基体效应。Zheng等^[12]对溶液和固体颗粒两种形式的复合盐进行了检测分析,结果表明,溶液样品中无明显基体效应,而不同混合粉末的固体颗粒样品中存在明显的基体效应。

基体效应是无法避免的,但可以通过一些方法对其进行校正。孟德硕等^[13]利用人工神经网络(ANN)对不同土壤中的Cu元素进行了定量分析,实验结果表明,ANN能有效解决土壤间存在的基体效应。谷艳红等^[14]的研究结果表明,多元线性回归和支持向量机(SVM)定量分析方法可校正土壤

基体效应对Cr定量分析的影响。Pandhija等^[15]利用内定标曲线法对土壤中的Cd元素进行分析,结果表明,该方法可以有效降低基体效应,提高Cd的分析精度,降低Cd的检出限。

在前期研究的基础上^[16],本课题组进一步利用竞争性自适应重加权采样(CARS)方法筛选重金属Cr的特征变量及相关影响变量,并应用最小二乘支持向量机(LSSVM)建立食用植物油中Cr的定标模型,以降低基体效应的影响,提高LIBS的检测精度。

2 试验部分

2.1 试验装置

LIBS试验装置参见文献^[17],主要由Vlite-200型共轴双脉冲固体激光器(北京镭宝技术有限公司,中国)、二通道高精度光谱仪(爱万提斯公司,荷兰)、DG645数字脉冲延时发生器(Stanford research systems,美国)、光路系统(光纤、光纤探头、反射镜和聚焦透镜等)、SC300-1A型二维精密旋转仪(卓立汉光仪器有限公司,北京)和计算机等构成。其中,激光器波长为1064 nm,频率为1~15 Hz,脉冲宽度为6~8 ns,最大激光脉冲能量为300 mJ。光谱仪的主通道及从通道的波长范围分别为206.28~331.41 nm和321.46~481.77 nm,分辨率分别为0.08~0.11 nm和0.10~0.16 nm,每个通道各有2048个数据,接口为USB2.0、RS-232串口和输入/输出(I/O)数字端口。DG645数字脉冲延时发生器连接于激光器和光谱仪之间,以控制激光脉冲与光谱仪协同工作。SC300-1A型旋转仪控制样品的转速与方向,避免激光脉冲作用于样品的同一点而引起烧蚀不均匀。

2.2 试验材料与样品制备

试验所用的大豆油、花生油和玉米油均购于江

西南昌某超市;乙酰丙酮铬(C15H21CrO6)购于国药集团化学试剂有限公司,纯度为98%。甲苯为分析纯,由上海润捷化学试剂有限公司生产,纯度为99.5%。桐木木片(直径为20 mm,高度为3 mm)定制于某木业有限公司。

采用原子吸收光谱法对三种原始食用植物油和木片进行检测,均未检测出Cr元素。因食用植物油中不含Cr,故需要对样品进行污染处理。首先,用电子天平称取一定量的乙酰丙酮铬溶解于甲苯中,然后再加入食用植物油定量到某一数值,获得含Cr质量分数不同的食用植物油样品,其具体质量分数见表1~3。将试验样品按照3:1的比例分配为校正集和预测集,即校正集样品数 $N_c=36$,用于建立定标模型;预测集样品数 $N_p=12$ (每种食用植物油随机选取4个样品),用于验证定标模型的性能。为避免LIBS直接作用于液体表面而造成液体飞溅、激光等离子寿命短暂和谱线不稳定等状况,实验中采用浸泡桐木木片的方式对植物油中的Cr进行富集^[18],富集后的样品通过恒温干燥箱进行烘干处理,最后用于LIBS试验。

表1 大豆油样品中的铬含量

Table 1 Content of chromium in soybean oil samples

Sample number	Mass fraction of Cr in soybean oil / 10^{-6}
1	11.98
2	12.85
3	18.95 (ps1)
4	20.98
5	42.95
6	42.95
7	62.87 (ps5)
8	63.92
9	80.07
10	81.86 (ps7)
11	99.45
12	104.89
13	117.68 (ps10)
14	121.95
15	136.96
16	139.83

Note: The numbers marked with (ps) are prediction samples.

表2 玉米油样品中的铬含量

Table 2 Content of chromium in corn oil samples

Sample number	Mass fraction of Cr in corn oil / 10^{-6}
17	15.40
18	15.95
19	19.96
20	20.97
21	36.92
22	40.02
23	56.59 (ps4)
24	58.59
25	79.28
26	79.99 (ps6)
27	91.95 (ps8)
28	95.60
29	114.36
30	120.71
31	134.98 (ps11)
32	136.59

Note: The numbers marked with (ps) are prediction samples.

表3 花生油样品中的铬含量

Table 3 Content of chromium in peanut oil samples

Sample number	Mass fraction of Cr in peanut oil / 10^{-6}
33	12.72
34	15.80
35	18.53
36	21.99 (ps2)
37	40.76 (ps3)
38	42.31
39	57.00
40	57.91
41	77.88
42	81.71
43	94.90
44	103.85 (ps9)
45	117.49
46	118.92
47	136.70
48	139.76 (ps12)

Note: The numbers marked with (ps) are prediction samples.

2.3 LIBS 采集

将待测样品置于旋转载物台上,波长为1064 nm的激光光束垂直入射到45°反射镜,再经穿

孔反射镜及凸透镜后,光束最终入射到样品表面,并与样品表面作用产生等离子体;然后,等离子体信号经光路系统会聚于光纤探头,再经过光纤传输到光谱仪,最终通过光谱仪将光信号转换成电信号,从而获得样品中各元素的 LIBS 信息。

实验参数的优化有利于提高 LIBS 检测的稳定性和精确性。所以本研究采用单变量优选法对激光能量、光谱采集延时和两束激光相对延时进行优化。优化后的参数如下:单束激光脉冲能量为 120 mJ,光谱采集延时为 1.60 μ s,两束激光相对延时为 60 ns,积分时间为 2 ms。激光脉冲每作用 5 次采集一幅光谱图,一次采集 10 幅光谱图,每一个样品重复采集 2 次。因此,用于分析的谱线图是激光脉冲作用于样品表面 100 次而得到的。

2.4 数据处理与分析

CARS 方法是模仿达尔文生物进化论“适者生存”原理进行变量优选的。在筛选过程中,将各个波长变量看作是一个单位个体,对不适应的个体进行剔除,从而保留适应能力较强的个体。其具体原理和算法见文献[19]。

LSSVM 是一种遵循结构风险最小化的核函数学习机器,它可以较好地解决小样本、非线性和高维数等实际问题。其具体算法和基本原理见文献[20]。

在本研究中,采用 CARS 方法对 420~430 nm 波段范围的波长变量进行筛选,然后应用 LSSVM 方法建立重金属 Cr 的定标模型。对于 CARS 方法,其蒙特卡罗采样次数设为 50 次,被选择的波长量子集采用 5 折偏最小二乘法(PLS)交互验证建模。CARS 及 LSSVM 方法均通过 MATLAB R2014a 软件完成。定标模型的性能通过相关系数 r 、校正均方根误差 e_{RMSEC} 、预测均方根误差 e_{RMSEP} 及相对误差 e_{RE} 来评价,它们的计算公式分别为

$$r = \frac{\sum y_a y_p - \sum y_a \sum y_p / N}{\sqrt{[\sum y_a^2 - (\sum y_a)^2 / N] [\sum y_p^2 - (\sum y_p)^2 / N]}} \quad (1)$$

$$\frac{e_{\text{RMSEC}}}{e_{\text{RMSEP}}} = \sqrt{\frac{1}{N} \sum (y_a - y_p)^2} \quad (2)$$

$$e_{\text{RE}} = \left| \frac{y_a - y_p}{y_a} \right| \times 100\% \quad (3)$$

式中 y_a 和 y_p 分别为样本的真实值和预测值, N 为样品数量。

3 结果与讨论分析

3.1 数据处理与分析

图 1 为 5 号大豆油、21 号玉米油和 37 号花生油在波长范围为 420~430 nm 处的 LIBS 图。从图 1 中可以看出,光谱在 421.49, 422.64, 425.39, 427.43, 428.87 nm 波长处存在明显的特征峰,查阅美国国家标准技术研究院(NIST)原子光谱数据库和分子光谱相关文献[21]对上述 5 个特征峰进行标识,前两者为 CN 分子特征谱线和 Ca 原子特征谱线,后三者均为 Cr 原子特征谱线,且 Cr I 425.39 nm 处谱线的强度稍强于其他两处。

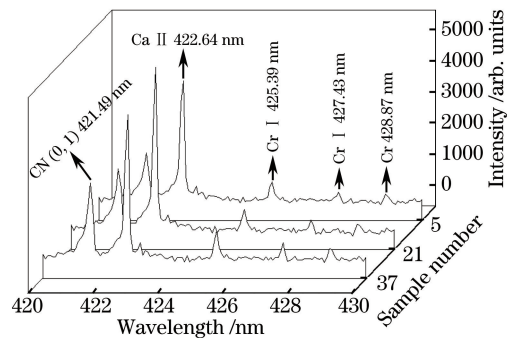


图 1 5 号、21 号和 37 号样品的 LIBS 图

Fig. 1 LIBS spectra of samples of 5, 21 and 37

3.2 单变量分析

根据光谱定量分析中常用的赛伯-罗马金基本公式,可得分析谱线强度与其对应浓度的关系,其表达式为[22]

$$I = aC^b \quad (4)$$

式中 I 为待测元素的特征谱线强度; a 为与激发条件相关的常数; b 为分析元素自身的浓度函数,其取值一般在 0.5~1.0 之间; C 为待测元素的质量分数。

将 36 个校正集样品的 Cr 特征谱线强度分别与其质量分数进行线性拟合,结果如表 4 所示。由表 4 可知, Cr I 425.39 nm 谱线的拟合方程斜率最大,为 13.82,相关系数也最高,为 0.9722,即该单变量定标模型性能最优。因此,选择 Cr I 425.39 nm 单变量定标模型对校正集和预测集样品进行预测。图 2 为 Cr I 425.39 nm 单变量定标模型对校正集样品的预测结果,其定标模型的相关系数为 0.9722, e_{RMSEC} 为 10.399×10^{-6} 。表 5 为 Cr I 425.39 nm 单变量定标模型对预测集样品的预测结果。由表 5 可知, ps1、ps2 和 ps3 号样品的相对误差较大,均在 20% 以上,其中 ps2 号样品的相对误差高达 70.17%; 12 个样品的平均相对误差为 16.47%, e_{RMSEP} 为 $9.526 \times$

10^{-6} 。造成样品相对误差较大的主要原因可能有两个：一是试验系统参数波动的影响；二是单个谱线建模所包含的有效信息量较少；三是食用植物油及其品种基体效应的影响。因此，有必要尝试多特征变量建模，并引入基体元素相关谱线变量，充分利用 LIBS 光谱的有效信息，尽量消除基体效应的影响，提高预测精度。

表 4 Cr 特征谱线的拟合结果

Table 4 Fitting results of characteristic spectral line of chromium

Characteristic line	Fitting equation	Correlation coefficient
Cr I 425.39 nm	$y = 13.82x + 167.69$	0.9722
Cr I 427.43 nm	$y = 10.43x - 38.42$	0.9638
Cr I 428.87 nm	$y = 7.24x - 59.36$	0.9440

Note: y represents intensity of spectral line, x represents mass fraction of Cr.

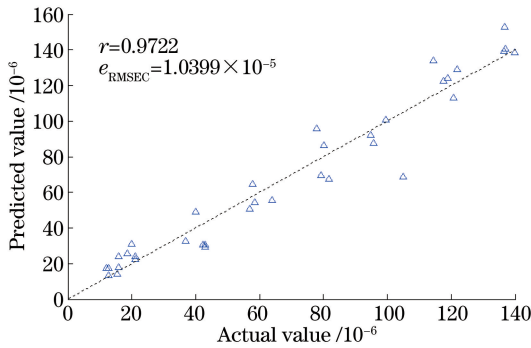


图 2 Cr I 425.39 nm 单变量定标模型对校正集样品的预测结果

Fig. 2 Predicted results of calibration samples with univariate calibration model of Cr I 425.39 nm

表 5 Cr I 425.39 nm 单变量定标模型对预测集样品的预测结果

Table 5 Predicted results of prediction samples with univariate calibration model of Cr I 425.39 nm

Sample number	Actual mass fraction / 10^{-6}	Predicted mass fraction / 10^{-6}	Relative error / %
ps1	18.95	26.50	39.86
ps2	21.99	37.43	70.17
ps3	40.76	50.88	24.82
ps4	56.59	55.59	1.77
ps5	62.87	55.40	11.87
ps6	79.99	73.25	8.43
ps7	81.86	68.91	15.82
ps8	91.95	85.55	6.96
ps9	103.85	105.09	1.19
ps10	117.68	116.66	0.86
ps11	134.98	154.29	14.31
ps12	139.76	141.99	1.60

3.3 多变量分析

3.3.1 CARS 变量优选

对于 LIBS 光谱，其二通道全谱共有 4096 个波长变量，包含大量的冗余信息和背景噪声信号。如果采用全谱进行建模分析，会大大增加模型的复杂度，降低模型的运行速度和稳定性。由于 Cr 的主要特征波段集中在 425 ~ 430 nm 之间，因此选择 420 ~ 430 nm 波段范围用于波长变量优选，该波段范围内的波长变量数为 132 个。

图 3 为食用植物油中铬的 CARS 波长变量优选结果。从图 3(a)中可以看出，随着采样次数增加，适应能力较强的波长变量数逐渐减少，波长变量数下降的趋势逐渐减缓。从图 3(b)中可以看出：在 1 ~ 30 次采样过程中，交互验证均方根误差 (RMSECV) 值不断减小，表明优选过程中剔除的变量与食用植物油中的 Cr 含量无关；在第 31 次采样时，RMSECV 值达到最小，而后逐渐增加，表明开始剔除含 Cr 信息的重要变量。图 3(c)中，“*”所对应位置处的 RMSECV 值最小，即第 31 次采样。根据 RMSECV 值最小原则，第 31 次采样获得的波长变量子集为最优结果。由图 3(a)可知，最终选择的波长变量数为 10 个。

经 CARS 优选后，波长变量数由 132 个减小到 10 个，变量压缩率为 92.42%，大大减少了波长变量数。图 4 为 CARS 方法优选的 10 个波长变量的分布情况。从图 4 中可以看出，优选的波长变量分别为 421.34, 421.49, 422.64, 425.39, 425.46, 427.433, 428.64, 428.87, 428.94, 429.09 nm，这其中包括了图 1 中所标出的 3 个 Cr 的特征谱线、CN 分子特征谱线及 Ca 原子特征谱线。由此表明，Cr 含量不但与自身特征谱线强度有关，还受到了其他相邻特征谱线的干扰。

3.3.2 LSSVM

经 CARS 优选后，将 10 个优选变量的谱线强度和样品真实 Cr 含量分别作为 LSSVM 的输入和输出，建立食用植物油中 Cr 含量的 CARS-LSSVM 定标模型，并与全波段 LSSVM 定标模型（即 132 个变量作为输入）及文献[16]中的五变量 LSSVM 定标模型进行比较。对于五变量 LSSVM 定标模型，其 5 个变量分别为 CN 421.493 nm、Ca II 422.642 nm、Cr I 425.386 nm、Cr I 427.433 nm 和 Cr I 428.869 nm，均包含在 CARS 优选后的 10 个变量中。

对于校正集样品，CARS-LSSVM 模型的相关系数 $r = 0.9926$ ， $e_{\text{RMSEC}} = 5.287 \times 10^{-6}$ ；五变量

LSSVM 模型的相关系数 $r = 0.9866$, $e_{\text{RMSEC}} = 7.100 \times 10^{-6}$; 而全波段 LSSVM 模型的相关系数 $r = 1.0000$, $e_{\text{RMSEC}} = 0.014 \times 10^{-6}$ 。图 5 为 CARS-LSSVM 定标模型对校正集样品的预测结果。表 6 为 CARS-LSSVM 定标模型对预测集样品的预测结果。由表 6 可知, 对于 CARS-LSSVM 定标模型, 12 个样品的相对误差范围为 0.51% ~

28.45%, 平均相对误差为 8.55%, e_{RMSEP} 为 5.860×10^{-6} ; 对于五变量 LSSVM 定标模型, 12 个样品的相对误差范围为 0.60% ~ 45.53%, 平均相对误差为 13.29%, e_{RMSEP} 为 6.817×10^{-6} ; 对于全波段 LSSVM 定标模型, 12 个样品的相对误差范围为 2.36% ~ 126.32%, 平均相对误差为 29.45%, e_{RMSEP} 为 2.4176×10^{-5} 。

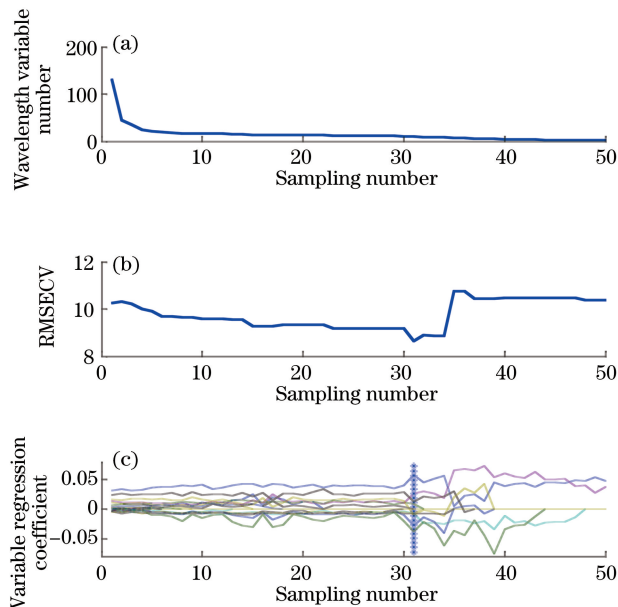


图 3 食用植物油中铬的 CARS 变量选择结果。(a) 波长变量数的变化; (b) RMSECV 的变化; (c) 变量回归系数趋势

Fig. 3 Results of CARS variable selection of Cr in vegetable oil. (a) Variation of wavelength variable number; (b) variation of RMSECV; (c) trend of variable regression coefficient

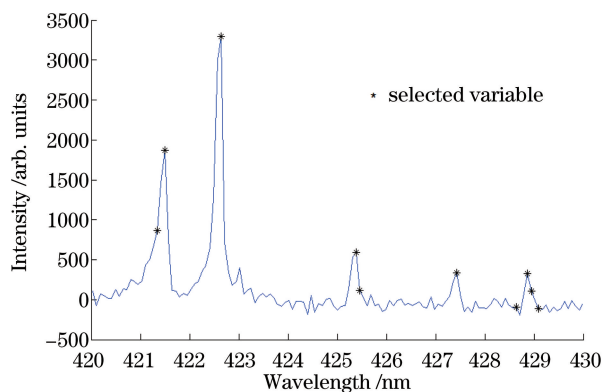


图 4 CARS 优选的波长变量分布情况

Fig. 4 Distribution of wavelength variables selected by CARS method

对比表 5 和表 6 结果可知, LSSVM 定标模型的性能均优于单变量定标模型, 表明多变量包含更多与 Cr 元素相关的信息。此外, 与五变量 LSSVM 相比, CARS-LSSVM 定标模型的校正集相关系数更高, e_{RMSEC} 、 e_{RMSEP} 及相对误差更低, 模型性能更优; 对于全波段 LSSVM 定标模型, 其校正集相关系数

为 1, e_{RMSEC} 仅为 0.014×10^{-6} , 但其预测集的 e_{RMSEP} 及平均相对误差分别 2.4176×10^{-5} 和 29.45%, 表明该模型存在严重的过拟合。由此说明, CARS 方法不仅可以有效筛选 Cr 元素的特征变量及相关影响变量, 而且可以剔除冗余及噪声变量, 从而有效降低基体元素的影响, 提高定标模型的预测精度。

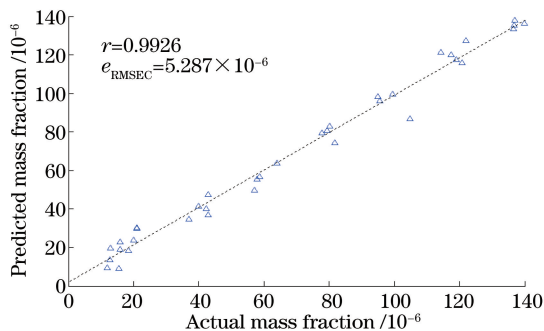


图 5 CARS-LSSVM 定标模型对校正集样品的预测结果

Fig. 5 Predicted results of samples in calibration set with CARS-LSSVM calibration model

表 6 LSSVM 定标模型对预测集样品的预测结果

Table 6 Predicted results of samples in prediction set with LSSVM calibration model

Sample number	Actual mass fraction / 10^{-6}	CARS-LSSVM		Five-variable LSSVM		Full LSSVM	
		Predicted mass	Relative	Predicted mass	Relative	Predicted mass	Relative
		fraction / 10^{-6}	error /%	fraction / 10^{-6}	error /%	fraction / 10^{-6}	error /%
ps1	18.95	22.46	18.52	27.85	45.53	42.89	126.32
ps2	21.99	28.25	28.45	31.06	41.24	40.50	84.13
ps3	40.76	46.18	13.30	52.04	27.65	39.77	2.44
ps4	56.59	51.22	9.49	51.69	8.66	42.64	24.66
ps5	62.87	61.75	1.77	61.46	2.24	60.69	3.47
ps6	79.99	79.59	0.50	77.89	2.62	75.11	6.10
ps7	81.86	80.66	1.47	84.66	3.42	78.88	3.64
ps8	91.95	98.97	7.63	99.70	8.43	129.99	41.37
ps9	103.85	109.29	5.24	111.67	7.53	109.11	5.07
ps10	117.68	126.61	7.59	127.11	8.01	125.79	6.89
ps11	134.98	134.29	0.51	134.17	0.60	131.79	2.36
ps12	139.76	128.37	8.15	134.77	3.57	74.07	47.00

4 结 论

利用共轴双脉冲 LIBS 技术对食用植物油中的 Cr 含量进行检测,采用 CARS 方法筛选 Cr 元素的特征变量及影响变量,并应用 LSSVM 方法建立其定标模型。研究表明,共轴双脉冲 LIBS 技术可以用于食用植物油中 Cr 含量的快速定量检测,CARS-LSSVM 定标模型的相关系数、 e_{RMSEC} 及 e_{RMSEP} 分别 0.9926、 5.287×10^{-6} 和 5.860×10^{-6} ,预测集样品的平均相对误差为 8.55%,优于单变量、五变量 LSSVM 及全波段 LSSVM 定标模型。此外,经 CARS 优选后,变量数由 132 个减少为 10 个,变量压缩率为 92.42%。由此表明,CARS 方法可以有效筛选 Cr 元素的特征变量及相关影响变量,剔除冗余及噪声变量,从而降低基体元素的影响,提高定标模型的预测精度。同时,本研究也为食用植物油中其他金属元素的检测提供了一定的理论依据。

参 考 文 献

- [1] Gu Y H, Zhao N J, Ma M J, *et al.* Rapid measurement of particle ratio in soil by laser induced breakdown spectroscopy [J]. Chinese Journal of Lasers, 2015, 42(11): 1115002.
谷艳红, 赵南京, 马明俊, 等. 基于元素粒子比的土壤重金属元素快速分析方法研究 [J]. 中国激光, 2015, 42(11): 1115002.
- [2] Lee Y, Oh S W, Han S H. Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) of heavy metal ions at the sub-parts per million level in water [J]. Applied Spectroscopy, 2012, 66(12): 1385-1396.

- [3] Hu L, Zhao N J, Liu W Q, *et al.* Quantitative analysis of Pb in water based on multivariate calibration with LIBS[J]. Acta Optica Sinica, 2015, 35(6): 0630001.
胡丽, 赵南京, 刘文清, 等. 基于多元校正的水体 Pb 元素 LIBS 定量分析 [J]. 光学学报, 2015, 35(6): 0630001.
- [4] Yao S, Lu J, Dong M, *et al.* Extracting coal ash content from laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) spectra by multivariate analysis[J]. Applied Spectroscopy, 2011, 65(10): 1197-1201.
- [5] Kashiwakura S, Wagatsuma K. Characteristics of the calibration curves of copper for therapid sorting of steel scrap by means of laser-induced breakdown spectroscopy under ambient air atmospheres [J]. Analytical Sciences, 2013, 29(12): 1159-1164.
- [6] Yang Y L, Wang P, Ma C H. Quantitative analysis of Mn element in liquid steel by LIBS based on particle swarm optimized support vector machine[J]. Laser & Optoelectronics Process, 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.
- [7] Kim G, Kwak J, Choi J, *et al.* Detection of nutrient elements and contamination by pesticides in spinach and rice samples using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. Journal of Agricultural & Food Chemistry, 2012, 60(3): 718-724.
- [8] Wu Y Q, Sun T, Liu X H, *et al.* Detection of chromium content in soybean oil by laser-induced breakdown spectroscopy [J]. Laser & Optoelectronics

- Progress, 2016, 53(4): 043001.
- 吴宜青, 孙通, 刘秀红, 等. 大豆油中铬元素含量的激光诱导击穿光谱检测[J]. 激光与光电子学进展, 2016, 53(4): 043001.
- [9] Liu X N, Zhang Q, Shi X Y, *et al.* Rapid elemental analysis and classification of resin herbs based on LIBS technique [J]. China Journal of Traditional Chinese Medicine and Pharmacy, 2015, 30(5): 1610-1614.
- 刘晓娜, 张乔, 史新元, 等. 基于 LIBS 技术的树脂类药材快速元素分析及判别方法研究[J]. 中华中医药杂志, 2015, 30(5): 1610-1614.
- [10] Zhu C G, Qi H X, Zhang J, *et al.* Matrix correction method used for quantitative analysis of laser induced breakdown spectroscopy[J]. Journal of Infrared and Millimeter Waves, 2010, 29(4): 283-287.
- 朱存光, 亓洪兴, 张骏, 等. 用于激光诱导离解光谱技术定量分析的基体校正方法[J]. 红外与毫米波学报, 2010, 29(4): 283-287.
- [11] Yao S, Zhao J, Xu J, *et al.* Optimizing the binder percentage to reduce the matrix effects for the LIBS analysis of carbon in coal[J]. Journal of Analytical Atomic Spectrometry, 2017, 32(4): 766-772.
- [12] Zheng L, Niu S, Khan A Q, *et al.* Comparative study of the matrix effect in Cl analysis with laser-induced breakdown spectroscopy in a pellet or in a dried solution layer on a metallic target [J]. Spectrochimica Acta Part B, 2016, 118: 66-71.
- [13] Meng D S, Zhao N J, Ma M J, *et al.* Quantitative detection of Cu in different types of soils using laser induced breakdown spectroscopy combined with artificial neural network [J]. Journal of Optoelectronics • Laser, 2015, 26(10): 1984-1989.
- 孟德硕, 赵南京, 马明俊, 等. LIBS 结合 ANN 对不同类型土壤中的 Cu 的定量检测[J]. 光电子 • 激光, 2015, 26(10): 1984-1989.
- [14] 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.
- [15] 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.
- [16] 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.
- [17] Wu Y, Liu J, Mo X, *et al.* Quantitative analysis of chromium in vegetable oil by collinear double pulse laser-induced breakdown spectroscopy combined with dual-line internal standard method[J]. Acta Physica Sinica, 2017, 66(5): 054206.
- [18] Chen Z, Li H, Liu M, *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, 2008, 63(1): 64-68.
- [19] Li H, Liang Y, Xu Q, *et al.* Key wavelengths screening using competitive adaptive reweighted sampling method for multivariate calibration [J]. Analytica Chimica Acta, 2009, 648(1): 77-84.
- [20] Gu Y P, Zhao W J, Wu Z S. Least squares support vector machine algorithm [J]. Journal of Tsinghua University (Science and Technology Edition), 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.
- [21] Mousavi S J, Farsani M H, Darbani S M R, *et al.* Identification of atomic lines and molecular bands of benzene and carbon disulfide liquids by using LIBS [J]. Applied Optics, 2015, 54(7): 1713-1720.
- [22] Liu M H. Technology and application of optical nondestructive inspecting quality and safety for agricultural products [M]. Wuhan: Huazhong University of Science & Technology Press, 2011: 70-71.
- 刘木华. 农产品质量安全光学无损检测技术及应用 [M]. 武汉: 华中科技大学出版社, 2011: 70-71.