

激光诱导击穿光谱结合 CARS 变量筛选检测 油漆涂层中的 Pb

吴子俊, 卢景琦*, 黄剑, 程德伟

武汉理工大学理学院, 湖北 武汉 430070

摘要 利用激光诱导击穿光谱(LIBS)技术,对油漆涂层中的重金属 Pb 进行定量检测研究。优化实验参数后,利用多通道光谱仪采集油漆涂层 308~417 nm 范围内的等离子光谱,为了得到精确的定量结果,对油漆涂层的 Pb 分别进行单变量分析、多元线性回归分析以及竞争自适应再加权采样-偏最小二乘(CARS-PLS)分析。结果表明,CARS-PLS 分析模型的定量结果最准确,校正集的决定系数为 0.991,预测样品 4#、7# 的预测相对误差分别为 1.4%、1.5%;CARS 变量筛选方法能够从光谱中有效筛选出与 Pb 相关的重要信息,能够结合 PLS 准确检测油漆涂层中的 Pb。

关键词 光谱学; 激光诱导击穿光谱; 铅; 竞争自适应再加权采样; 基体效应; 油漆涂层

中图分类号 O433

文献标识码 A

doi: 10.3788/LOP56.143001

Pb Detection in Paint Coatings Through Combined Laser-Induced Breakdown Spectroscopy and CARS Variable Screening

Wu Zijun, Lu Jingqi*, Huang Jian, Cheng Dewei

School of Science, Wuhan University of Technology, Wuhan, Hubei 430070, China

Abstract Laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) was applied in this study to quantitatively detect heavy metal lead (Pb) in paint coatings. By optimizing experimental parameters, the plasma spectrum of the paint coating within 308-417 nm was collected using a multi-channel spectrometer. Univariate and multivariate linear regression together with competitive adaptive reweighted sampling-partial least squares (CARS-PLS) analyses were later performed on the obtained Pb data of paint coatings to achieve more accurate quantitative results. Among the three analytical models, CARS-PLS displayed the highest accuracy; the determination coefficient of the calibration set was 0.991, and the relative errors of 4# and 7# of the predicted samples were 1.4% and 1.5%, respectively. Thus, CARS variable screening effectively screened important Pb-related data, and accurately detected Pb in the paint coating when combined with PLS.

Key words spectroscopy; laser induced breakdown spectroscopy; lead; competitive adaptive reweighted sampling; matrix effect; paint coating

OCIS codes 300.6365; 230.2090; 120.4640

1 引言

油漆是一种日常生活和工业生产中重要的化学材料。传统的溶剂型油漆大多含有 Pb 等重金属,这些重金属会随着油漆成膜过程而残留在油漆涂层中。与涂有油漆涂层的产品接触时,重金属能通过皮肤、口腔等途径进入人体,人体一旦摄入重金属含量超标,生命安全会受到巨大威胁。

国内外对油漆涂层中的重金属都有严格的限制标准,如中国标准 GB/T23994-2009、美国消费品安全规范 ASTM F963-2011 等都规定涂层中 Pb 含量不得超过 $90 \text{ mg} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。因此,在工业生产中,快速准确地检测油漆涂层中的重金属 Pb 具有重要意义。

目前,油漆中重金属定量检测主要采用传统的实验室方法,主要包括原子吸收光谱法(AAS)、

收稿日期: 2019-01-09; 修回日期: 2019-01-27; 录用日期: 2019-02-17

* E-mail: lujingqi@whut.edu.cn

电感耦合等离子光谱仪(ICP-AES)、电感耦合等离子体质谱仪(ICP-MS)和X射线荧光光谱法(XRF)^[1]。这些方法存在样品预处理过程复杂、对操作人的专业要求高、检测周期长等缺点,无法满足在线快速检测的工业需求。激光诱导击穿光谱(LIBS)作为一种新兴的全光谱成分分析技术,具有样品预处理简单,以及原位分析、多元素分析和检测快速等诸多优点,已经广泛应用于冶金^[2-3]、煤质分析^[4-5]、环境保护^[6-8]和食品安全^[9-10]等领域。

然而,针对油漆中重金属的LIBS检测方面开展的研究不多。Myers等^[11]对含铅油漆中的Pb进行了LIBS实验,并与XRF技术进行了对比,验证了LIBS对油漆涂层中Pb定量分析的可行性;Gondal等^[12]采用单变量定标方法对工厂油漆中的Pb、Ar、Cr、Ca、Ti进行了定量LIBS检测,并与ICP技术检测出的含量进行了对比,得到了2%~4%的平均相对误差;王阳恩^[13]对编号为2579e的含铅标准油漆样品进行了LIBS检测,得到铅定标曲线拟合系数为0.956,检测限为 $72 \mu\text{g} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

激光诱导击穿光谱进行定量分析时,合适的定量分析模型有利于提高检测精度。最常用的定量分析模型就是定标法,但是由于激光能量波动、样品基体效应以及自吸收效应等影响,传统的单变量定标模型预测性能较差。因此,对于复杂样品,通常采用多变量分析模型来提高定量检测的准确度。LIBS的光谱信息十分复杂,采用全光谱波长变量建模时,结果会包含许多与目标浓度无关的信息,从而造成

过拟合;而采用特征谱线变量建模时,会遗漏少许有用信息,从而降低定量模型的准确度。鲜有关于LIBS技术结合变量筛选方法的报道,筛选方法主要有遗传算法(GA)^[14-15]、竞争自适应再加权算法(CARS)^[15-17]、连续投影算法(SPA)^[15]、无信息变量消除(UVE)^[18]以及联合区间(Si)^[19]等,这些方法通过变量选择均能够得到比全光谱更好的定量或分类结果。

本文利用LIBS技术定量检测油漆涂层中的微量重金属Pb。在优化实验参数和光谱预处理的基础上,对光谱数据进行特征波长单变量定标分析、特征波长多元回归分析以及CARS-PLS模型分析。

2 实验部分

2.1 实验装置与光谱采集

油漆LIBS检测的实验装置如图1所示。激光器采用Nd:YAG纳秒脉冲激光器(Dawa-300, Beamtech),激光波长为1064 nm,能量范围为0~300 mJ可调,脉宽为7 ns,频率为1~10 Hz;光谱仪为七通道光栅光谱仪(AvaSpes-ULS2048CL, Avantes),波长采集范围为200~870 nm,平均分辨率为0.1 nm;激光器输出水平激光经过3片45°反射镜变为垂直方向,再经过有效焦距为100 mm的K9平凸透镜聚焦在样品表面,产生的等离子体辐射通过采集角度为45°的光纤探头耦合进光谱仪;数字延时发生器(DG645, Stanford Research Systems)控制激光器出光与光谱仪收光之间的延时。

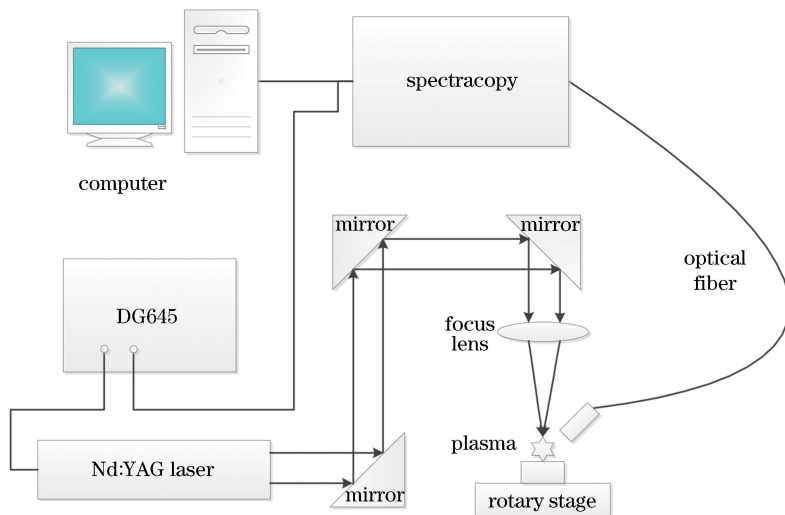


图1 LIBS实验装置示意图

Fig. 1 Diagram of LIBS experimental setup

在实验过程中,为了避免油漆涂层样品被击穿,将样品置于电控旋转台上。为了得到信背比更好的光谱数据,对实验参数进行优化,优化后激光单脉冲能量为 61.2 mJ,光谱采集延时为 1.8 μ s,光谱仪积分时间为 1 ms,激光焦平面在样品表面下 1 mm。采集光谱时,每幅光谱为 100 次激光脉冲结果的平均值,每个样品重复测量 10 次。

2.2 样品制备

实验所用的油漆样品为醇酸树脂红色调和漆(武汉双虎牌)。为了制备不同 Pb 含量的油漆涂层样品,利用精密电子天平称取不同含量的 PbCrO_4 粉末(分析纯,北京科展生物科技),然后混合到 100 g 油漆中,充分搅拌后,将油漆分为两份,并将其中一份涂覆到直径为 30 mm,厚度为 10 mm 的小圆木片上;另一份涂覆到玻璃基片上,静置样品待到自然风干。小圆木片样品用作 LIBS 分析;利用原子吸收光谱仪检测玻璃片样品油漆涂层中 Pb 含量(质量分数),作为 LIBS 分析的参考含量,各样品中 Pb 元素的参考含量如表 1 所示。其中,1#、2#、3#、5#、6#、8#、9#、10# 样品为校正集,4#、7# 样品为预测样品。

表 1 油漆涂层样品中 Pb 元素的参考含量

Table 1 Reference content of lead in paint coating samples

Sample number	Reference content /%
1#	0.014
2#	0.015
3#	0.027
4#	0.036
5#	0.042
6#	0.055
7#	0.11
8#	0.15
9#	0.17
10#	0.24

3 结果与分析

3.1 单变量定标

根据光谱学分析中常用的 Lomakin-Scheibe 公式,特征谱线的峰值强度与其对应元素浓度的关系为

$$I = aC^b, \quad (1)$$

式中: I 为待测元素特征谱线强度; a 为与实验条件相关的常数; C 为待测元素的浓度; b 为自吸收系数,与元素浓度有关,一般为 0.5~1。当分析浓度较小时, $b \approx 1$,即元素浓度与其谱线强度呈线性关系。实验所用油漆样品中铅质量浓度均较低,因此可以

忽略自吸收的影响。

图 2 所示为 8# 油漆涂层样品在光谱仪二通道(308~417 nm 波段)内的光谱。通过与美国国家标准与技术研究院(NIST)的原子光谱数据库进行对比可知,在该波段内,Pb 元素有三条较明显的特征谱线,即 Pb I 405.78 nm、Pb I 368.35 nm 和 Pb I 363.96 nm 谱线。其中 Pb I 405.78 nm 谱线的强度最大,且附近没有其他干扰谱线,因此选择 Pb I 405.78 nm 为单变量定标的分析线。

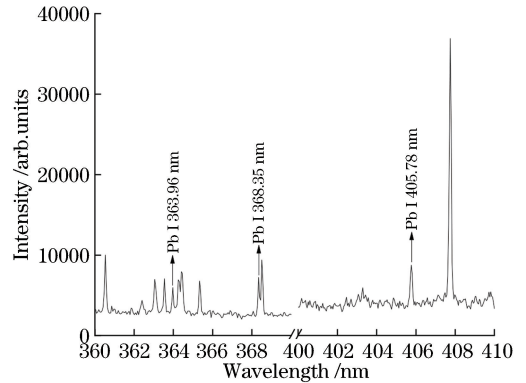


图 2 油漆涂层中的 Pb 元素在 308~417 nm 内的特征谱线

Fig. 2 Characteristic spectra of lead in paint coatings at 308-417 nm

由于光谱仪分辨率有限,需对平均光谱 Pb I 405.78 nm 处谱线进行洛伦兹拟合。将拟合的峰值强度与背景强度的差值作为定标分析的净强度,以校正集样品的参考浓度为横坐标,Pb I 405.78 nm 处净强度为纵坐标建立定标曲线,所得结果如图 3 所示。从图 3 可以看出,校正集单定标模型决定系数(R^2)为 0.953,表明该单定标模型一般。利用该模型对校正集和预测集样品中的 Pb 元素含量进行反演,得到校正集的平均相对误差为 46.56%,预测集样品的预测结果相对误差分别为 11.1% 和 15.5%,表明单变量定标模型的预测

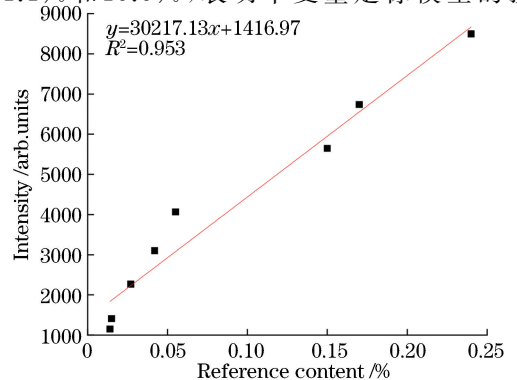


图 3 Pb I 405.78 nm 分析线的定标曲线

Fig. 3 Calibration curve of 405.78 nm analytical line of Pb I

能力较差。造成这种结果的原因主要有:1) 红色油漆中元素较多,各样品表面理化参数不一致,结果易受到基体效应影响;2) 分析模型未充分利用光谱信息;3) 实验参数波动,特别是激光能量抖动。因此,必须建立多变量定量分析模型,尽量减小这些影响,提高模型的预测精度。

3.2 多元线性回归分析

Pb 元素在 308~417 nm 光谱范围内有三条较明显的特征谱线,Pb 元素含量对这三条谱线的强度都有明显影响。因此,可以将三条谱线强度作为自变量建立多元线性回归(MLR)模型,表达式为

$$C = \alpha + \sum_{i=1}^n \beta_i I_i, \quad (2)$$

式中: C 为待测元素浓度; I_i 为与待测元素相关的谱线强度; β_i 为回归系数; α 为截距; i 为波长变量数。

图 4 所示为校正集样品建立的多元线性回归模型的定标曲线,横坐标为 Pb 元素的参考含量,纵坐标为该模型预测含量。该模型决定系数为 0.97,比单定标模型略有提高。校正集的平均相对误差为 35.91%,预测集样品预测相对误差分别为 11.9%和 1.3%,与单定标模型相比,多元线性回归模型的预测精度有一定程度的提高。

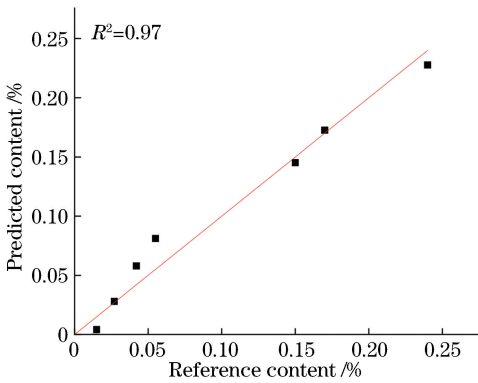


图 4 多元线性回归模型对校正集的预测结果

Fig. 4 Prediction results of multiple linear regression model for correction set

3.3 CARS-PLS 模型

所用光谱仪的一个通道内共有 2048 个数据点,剔除无效数据后仍有 1969 个光谱数据,每个数据点都可以视为一个变量。单变量定标模型以及多元线性回归模型都只利用光谱中一部分信息,因此模型精度不高。为了从光谱中筛选出有用信息,剔除与 Pb 元素浓度无关的变量,采用竞争自适应再加权采样(CARS)方法对 308~417 nm 内的波长变量进行筛选。CARS 是一种类似于达尔文“适者生存”的关

键变量筛选算法,该算法通过变量数指数衰减和自适应再加权采样筛选出一系列变量子集,然后根据建立的偏最小二乘(PLS)模型的交叉验证方均根误差(RMSECV)最小原则确定最优变量子集,具体算法原理详见文献[20]。该算法近几年已广泛用于红外光谱分析^[21-22]。在本文实验的 CARS 变量筛选中,采样次数为 50,最大主成分数为 4,交叉验证为 2 折。

图 5 所示为油漆 LIBS 光谱变量筛选的结果。图 5(a)给出了变量子集中变量数随采样次数的变化趋势,可以看出,变量数先快速减少后缓慢减少,分别代表变量筛选过程中速选和精选两个阶段。图 5(b)给出了变量子集所建立 PLS 模型的 RMSECV 变化趋势,在 1~35 次采样内,RMSECV 逐渐减小,表明剔除了光谱中与 Pb 浓度无关的波长变量;经过 35 次采样后,RMSECV 逐渐增加,表明剔除了 Pb 浓度相关的波长变量;在 44~45 次采样中,RMSECV 升高,这是因为剔除了与 Pb 浓度有关的关键变量。图 5(c)给出了所有波长变量回归系数的路径,其中垂线对应采样次数得到的变量子集为最优变量子集,此时 RMSECV 值最小。最优变量子集中的变量数为 16 个,对应的波长分布如图 6 所示。从图 6 可以看出,筛选出来的波长变量分布在 Pb、Ca、Fe、Ba、Cr 元素特征谱线上,其中 Ca、Fe、Ba 为红色油漆涂层中的基体元素,表明 Pb 元素定量分析受到基体效应的影响,Cr 元素是在样品制备过程中与 Pb 一同引入,其含量与 Pb 含量有关。

以筛选出的 16 个变量建立校正集样品的 PLS 模型。图 7 所示为模型对校正集样品的预测结果,校正集样品预测浓度与参考浓度的决定系数高达 0.991,平均相对误差减小至 24.39%,预测集样品预测相对误差分别为 1.4%和 1.5%,相比于单定量定标模型、多元线性回归模型具有较大提高,模型预测精度较好。

表 2 给出了所建定量分析模型以及全光谱 PLS 模型的预测结果。可以明显看出,CARS-PLS 模型对红色油漆涂层预测样品中的 Pb 含量预测最准确。考虑到预测集样品数量少,存在模型不稳定的因素,因此对三种定量模型进行留一交叉验证,该方法通过方均根误差(RMSE)评价模型的准确度,RMSE 越小,模型精度越高,稳定性越好。通过计算可知,单标量定标、MLR、CARS-PLS 的 RMSE 分别为 0.0061、0.0055、0.0039,进一步说明 CARS-PLS 模型的预测精度最高。MLR 模型预测精度次于

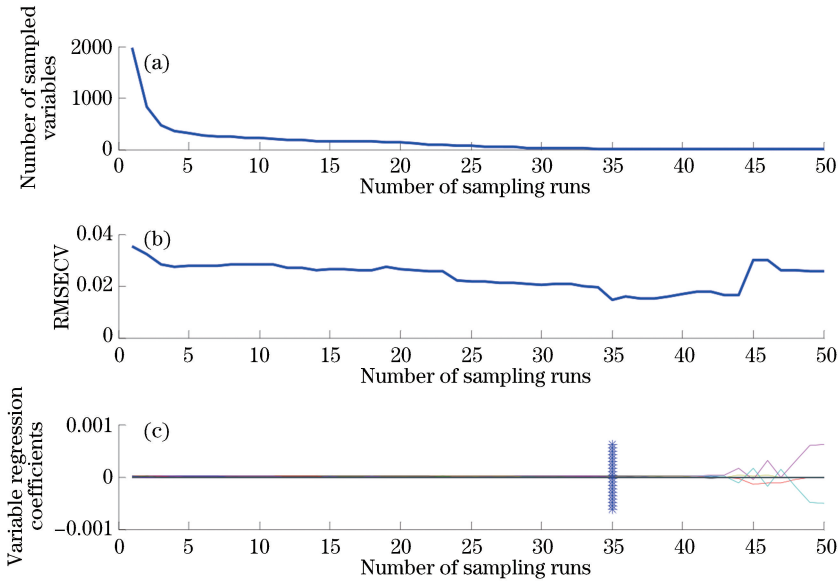


图5 CARS算法对波长变量的筛选结果。(a)波长变量数的变化趋势;(b) RMSECV的变化趋势;
(c)各变量回归系数的变化趋势

Fig. 5 Screening results of wavelength variables by CARS algorithm. (a) Trend of variable number of wavelength;
(b) trend of RMSECV; (c) trend of regression coefficients of various wavelength variables

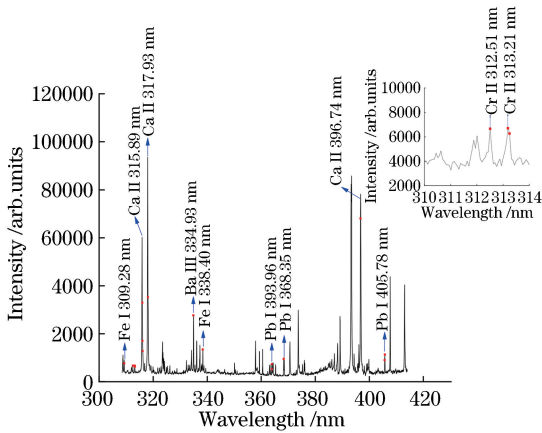


图6 CARS算法筛选出的波长变量分布

Fig. 6 Distribution of wavelength variables screened by CARS algorithm

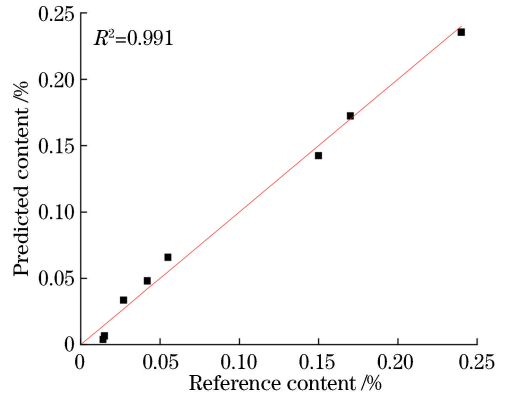


图7 CARS-PLS模型对校正集的预测结果

Fig. 7 Prediction results of CARS-PLS model for correction set

CARS-PLS模型,这是因为MLR模型中未考虑油漆涂层中基体元素的影响;而全光谱PLS模型相较于MLR模型和CARS-PLS预测精度较差,这是

因为PLS模型中引入了与油漆涂层中Pb元素含量无关的信息,即噪声。综上所述,CARS算法在光谱分析中能够准确提取光谱中Pb元素有关的信息,剔除噪声,从而提高模型的预测精度。

表2 各分析模型对预测集样品的预测结果

Table 2 Prediction result of each analysis model for sample of prediction set

Predict set	Reference content /%	Univariate calibration		MLR		ALL-PLS		CARS-PLS	
		Predicted contend /%	Relative error /%	Predicted contend /%	Relative error /%	Predicted contend /%	Relative error /%	Predicted contend /%	Relative error /%
4#	0.036	0.032	11.1	0.0403	11.9	0.0317	11.9	0.0365	1.4
7#	0.11	0.093	15.5	0.1086	1.3	0.1199	9.0	0.1116	1.5

4 结 论

利用激光诱导击穿光谱实现了油漆涂层中微量重金属 Pb 的定量检测。在优化 LIBS 实验参数的前提下,采集了油漆涂层在 308~417 nm 范围内的光谱,对油漆样品中的 Pb 分别进行了单变量分析、多元线性回归分析以及 CARS-PLS 分析。对比分析方法的预测精度可知,CARS-PLS 模型的预测误差最小。因此,在对油漆涂层的 Pb 定量分析中,筛选光谱信息既可以充分利用光谱信息,又能够减小实验条件对波动和基体效应的影响,而 CARS 算法可简单高效地筛选出与油漆涂层中 Pb 相关的光谱信息,提高了定量分析模型的精度。

参 考 文 献

- [1] Wu J X, Yao C L. The process research of analysis of heavy metals in coatings [J]. *Henan Chemical Industry*, 2015, 32(1): 23-25.
吴静霞, 姚晨岚. 油漆中重金属元素分析方法研究进展 [J]. *河南化工*, 2015, 32(1): 23-25.
- [2] Chen K, Lu J D, Li J Y. Real-time, quantitative analysis of multi-elements in liquid steel by LIBS [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2011, 31(3): 823-826.
陈凯, 陆继东, 李俊彦. 钢液中多元元素的 LIBS 实时定量分析 [J]. *光谱学与光谱分析*, 2011, 31(3): 823-826.
- [3] 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 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.
- [4] Li X W, Wang Z, Fu Y T, *et al.* Application of a spectrum standardization method for carbon analysis in coal using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Spectroscopy*, 2014, 68(9): 955-962.
- [5] Feng J, Wang Z, West L, *et al.* A PLS model based on dominant factor for coal analysis using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Analytical and Bioanalytical Chemistry*, 2011, 400(10): 3261-3271.
- [6] Hu L, Zhao N J, Liu W Q, *et al.* Quantitative analysis of heavy metals in water based on LIBS with an automatic device for sample preparation [J]. *Plasma Science and Technology*, 2015, 17(8): 699-703.
- [7] Dell'Aglio M, Gaudiuso R, Senesi G S, *et al.* Monitoring of Cr, Cu, Pb, V and Zn in polluted soils by laser induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Journal of Environmental Monitoring*, 2011, 13(5): 1422-1426.
- [8] Jia Y, Zhao N J, Liu W Q, *et al.* Continuous online detection method of heavy metals in water based on LIBS technology [J]. *Chinese Journal of Lasers*, 2018, 45(6): 0611001.
贾尧, 赵南京, 刘文清, 等. 基于 LIBS 技术的水体重金属连续在线检测方法 [J]. *中国激光*, 2018, 45(6): 0611001.
- [9] Bhatt C R, Alfarraj B, Ghany C T, *et al.* Comparative study of elemental nutrients in organic and conventional vegetables using laser-induced breakdown spectroscopy (LIBS) [J]. *Applied Spectroscopy*, 2017, 71(4): 686-698.
- [10] Yang H, Huang L, Liu M H, *et al.* Detection of cadmium in navel orange by laser induced breakdown spectroscopy combined with moving window partial least square [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2017, 54(8): 083002.
杨晖, 黄林, 刘木华, 等. 激光诱导击穿光谱结合移动窗口偏最小二乘对脐橙中重金属 Cd 的检测 [J]. *激光与光电子学进展*, 2017, 54(8): 083002.
- [11] Myers R A, Kolodziejski N J, Squillante M R. Commercialization of laser-induced breakdown spectroscopy for lead-in-paint inspection [J]. *Applied Optics*, 2008, 47(31): G7-G14.
- [12] Gondal M A, Nasr M M, Ahmed M M, *et al.* Detection of lead in paint samples synthesized locally using laser-induced breakdown spectroscopy [J]. *Journal of Environmental Science and Health, Part A*, 2011, 46(1): 42-49.
- [13] Wang Y E. Determination of lead in paint surface of toy by laser induced breakdown spectroscopy [J]. *Metallurgical Analysis*, 2013, 33(12): 34-38.
王阳恩. 激光诱导击穿光谱法测定玩具油漆表面铅含量 [J]. *冶金分析*, 2013, 33(12): 34-38.
- [14] Kumar Mykalwar A, Spegazzini N, Zhang C, *et al.* Less is more: avoiding the LIBS dimensionality curse through judicious feature selection for explosive detection [J]. *Scientific Reports*, 2015, 5: 13169.
- [15] Pontes M J C, Cortez J, Galvão R K H, *et al.* Classification of Brazilian soils by using LIBS and variable selection in the wavelet domain [J]. *Analytica*

- Chimica Acta, 2009, 642(1/2): 12-18.
- [16] Liu S S, Zhang J, Lin S H, *et al.* Quantitative analysis of copper element in pig feed using laser induced breakdown spectroscopy combined with CARS algorithm [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(2): 023001.
刘珊珊, 张俊, 林思寒, 等. 激光诱导击穿光谱结合竞争自适应重加权采样算法对猪饲料中铜元素的定量分析[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(2): 023001.
- [17] Wu Y Q, Sun T, Liu J, *et al.* Detection of chromium content in edible vegetable oil with DP-LIBS combined with LSSVM and CARS methods[J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2018, 55(1): 013005.
吴宜青, 孙通, 刘津, 等. 基于 LSSVM 和 CARS 变量优选的食用植物油中铬含量 DP-LIBS 检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2018, 55(1): 013005.
- [18] Sun T, Wu Y Q, Liu X H, *et al.* Detection of chromium content in soybean oil by laser induced breakdown spectroscopy and UVE method [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2016, 36(10): 3341-3345.
孙通, 吴宜青, 刘秀红, 等. 激光诱导击穿光谱联合 UVE 变量优选检测大豆油中的铬含量[J]. *光谱学与光谱分析*, 2016, 36(10): 3341-3345.
- [19] Wang C H, Huang L, Liu M H, *et al.* Determination of heavy metal chromium in rice husk by LIBS coupled with SiPLS [J]. *Laser & Optoelectronics Progress*, 2016, 53(11): 113001.
王彩虹, 黄林, 刘木华, 等. 基于 SiPLS 模型的稻壳中重金属铬 LIBS 检测[J]. *激光与光电子学进展*, 2016, 53(11): 113001.
- [20] Li H D, Liang Y Z, Xu Q S, *et al.* Key wavelengths screening using competitive adaptive reweighted sampling method for multivariate calibration [J]. *Analytica Chimica Acta*, 2009, 648(1): 77-84.
- [21] Vohland M, Ludwig M, Thiele-Bruhn S, *et al.* Determination of soil properties with visible to near- and mid-infrared spectroscopy: effects of spectral variable selection [J]. *Geoderma*, 2014, 223/224/225: 88-96.
- [22] Li J B, Peng Y K, Chen L P, *et al.* Near-infrared hyperspectral imaging combined with CARS algorithm to quantitatively determine soluble solids content in "Ya" pear [J]. *Spectroscopy and Spectral Analysis*, 2014, 34(5): 1264-1269.
李江波, 彭彦昆, 陈立平, 等. 近红外高光谱图像结合 CARS 算法对鸭梨 SSC 含量定量测定[J]. *光谱学与光谱分析*, 2014, 34(5): 1264-1269.